REAKTIONEN AN TITAN-DOTIERTEN SILICAGEL-OBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
PETER BREHME
geboren zu Stuttgart

1975

REAKTIONEN AN TITAN-DOTIERTEN SILICAGEL-OBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
PETER BREHME
geboren zu Stuttgart

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Professor Dr. H.-L. Krauss
2. Berichterstatter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 11. April 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1970 bis März 1975 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Krauss angefertigt.

Herrn Professor Krauss danke ich herzlich für die Betreuung und Förderung der Arbeit.

Herrn Dr. P. Morys bin ich für die Diskussion der Reflex-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Newesely und Herrn Professor Dr. Wiesenberger spreche ich für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen meinen aufrichtigen Dank aus.

Durch seine verständnisvolle Unterstützung ermöglichte es mir Professor Dr. J.J.Lindberg, meine Arbeit während eines Studienaufenthaltes in Finnland von Oktober 1972 bis Januar 1973 am Institut für Holz- und Kunststofforschung, (Puun- ja Muovin Kemian Laitos), Helsinki, fortzusetzen; dafür sage ich an dieser Stelle nochmals meinen Dank.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung und Problemstellung.....1

B. Versuchsergebnisse.....3
1. Trägermaterial.....3
2. Dotierungen mit Titan(IV)-Verbindungen in wäßrigem Medium.....4
2.1. Dotierung mit $TiCl_4$/wäßriger HCl.....6
2.1.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....6
2.1.2. Thermische Behandlung.....16
2.1.3. Reaktionen an der Oberfläche.....22
2.2. Dotierung mit $TiCl_4$ in n-Pentan mit anschließender Hydrolyse.....27
2.2.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....27
2.2.2. Thermische Behandlung.....30
2.3. Dotierung mit $TiCl_3$ + H_2O_2 in verdünnter wäßriger HCl.....31
2.3.1. Herstellung der Proben und ihre Reaktionen.....31
2.3.2. Thermische Behandlung und Reaktionen an der Oberfläche.....33
2.4. Dotierung mit $TiCl_3$ in verdünnter wäßriger HCl unter Argon.....47
2.4.1. Herstellung der Proben.....47
2.4.2. Thermische Behandlung.....49
2.4.3. Reaktionen an der Oberfläche.....69
3. Wasserfreie Dotierungsmethoden.....76
3.1. Dotierung mit $TiCl_4$ in n-Pentan.....76
3.1.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....76
3.1.2. Thermische Behandlung.....76
3.1.3. Reaktionen.....77
3.2. Dotierung mit $TiCl_4$ in Cyclohexan.....77
3.2.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....78
3.2.2. Thermische Behandlung und Reaktionen.....79

3.3. Dotierung mit Titansäureäthylester $Ti(OC_2H_5)_4$ ... 80
3.3.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....83
3.3.2. Thermische Behandlung und Reaktionen.....84
3.4. Dotierung mit Titansäureisopropylester $Ti(OiPr)_4$ .94
3.4.1. Herstellung der Oberflächenverbindung.....94
3.4.2. Thermische Behandlung und Reaktionen.....95
3.4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen.....101

C. Diskussion der Ergebnisse.....103

1. Dotierung mit $TiCl_4$/wäßr. HCl und $TiCl_3/H_2O_2$.....104
1.1. Spektroskopische Befunde und ihre Bedeutung.....104
1.2. Polymerisation.....110
1.3. Interpretation der ESR-Spektren.....112
2. Dotierung mit $TiCl_3$ in wäßriger HCl unter Argon...113
3. Wasserfreie Dotierungen mit Ti(IV)-Verbindungen...114
3.1. Chemische Umsetzung.....114
3.2. Spektroskopische Betrachtungen.....115

D. Zusammenfassung.....116

E. Experimenteller Teil.....119

1. Präparative Methoden.....119
1.1. Dotierungen.....119
1.1.1. Dotierung mit $TiCl_4$ in konzentrierter HCl...119
1.1.2. Dotierung mit $TiCl_3/H_2O_2$.....119
1.1.3. Dotierung mit $TiCl_4$/Cyclohexan.....120
1.1.4. Dotierung mit $TiCl_4$/n-Pentan.....120
1.1.5. Dotierung mit $TiCl_3/H_2O$ unter Argon.....120
1.1.6.Dotierung mit $Ti(OC_2H_5)_4$.....121
1.1.7.Dotierung mit $Ti(OiPr)_4$.....121
1.2. Reinigung des Silicagels.....121
1.3. Reinigung der Gase.....122
1.4. Umsetzung der Ti-dotierten Gele mit Gasen.....122

1.5. Polymerisation.....123
1.5.1. Polymerisation im Autoklaven.....123
1.5.2. Polymerisation bei Normaldruck.....124
1.6. Reaktionen unter dem Einfluß von Licht.....124
1.6.1. Wäßrig dotierte Proben.....124
1.6.2. Wasserfrei dotierte Proben.....126
2. Analytische Verfahren.....126
2.1. Ti_{ges}-Analyse.....126
2.2. Titration von Ti^{3+}.....128
3. Meßverfahren.....129
3.1. Reflex-Spektren.....129
3.2. ESR-Messungen.....129
3.3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....129

F. Literaturverzeichnis.....131

A. Einleitung und Problemstellung

Das Phillips-Verfahren [1] zur Niederdruck-Äthylenpolymerisation beruht im wesentlichen auf der Reaktion von an Si- bzw. Al-Oxidgele fixierten, koordinativ ungesättigten Chrom(II)-Oberflächenverbindungen [2]. Diese können durch Reduktion von (koordinativ gesättigten) Cr(VI)-Oberflächenverbindungen mit Kohlenmonoxid oder Äthylen selbst gebildet werden.

Frühere Vorstellungen [3] gingen von der Annahme aus, daß die auf der Oberfläche erzeugte, reduzierte Metall-Spezies auf Grund ihrer durch die sterischen Verhältnisse auf der Oberfläche festgelegten Unterkoordination als katalytisch aktives Zentrum fungiere, und daß Polymerisationsfähigkeit und Oxidationszahl (OZ) umgekehrt proportional seien. Es konnte jedoch gezeigt werden [4], daß nur ein geringer Prozentsatz des gebildeten Cr(II) katalytisch aktiv ist. Somit muß die katalytische Aktivität noch auf andere Eigenschaften der Oberflächenverbindung zurückzuführen sein; nach neueren Arbeiten ist hierfür der ungesättigte Charakter ("Qualität") der Cr(II)-Zentren entscheidend [5],[6].

Von den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren [7] her ist das Titan als wesentlicher Bestandteil dieses Systems für die Äthylenpolymerisation bekannt. Es lag daher nahe, auch mit Titan dem Chromsystem analoge Oberflächenverbindungen herzustellen und sie hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit zu untersuchen.

LARSEN [8] hatte sich in früheren Versuchen u.a. bereits mit dem Titan-System beschäftigt. Dabei wurden sowohl Silicagel- als auch Mischoxidträger (Al_2O_3/SiO_2) in wäßrig-salzsaurem Medium mit Titan(III)-chloridlösung an Luft dotiert. Bei diesem Verfahren der Dotierung und Trocknung des Kontaktes an Luft mußte naturgemäß der größte Teil des eingesetzten Ti^{3+} oxydiert werden, doch blieb unklar, ob Ti^{3+} bereits vor der Reaktion mit der Oberfläche oxydiert wurde oder mit dieser

noch als Ti^{3+} reagierte. Bei der nachfolgenden Reduktion mit CO wurde nur ein geringer Teil des ursprünglich vorhandenen Ti^{3+} wieder in dreiwertiges Titan übergeführt. LARSEN fand ferner, daß Ti^{3+} nur auf Al_2O_3-haltigen Trägern zu polymerisieren vermag, nicht jedoch auf reinen SiO_2-Trägern. Ferner wurde auf Grund der postulierten Abhängigkeit der Polymerisationsfähigkeit (Polyäthylenausbeute/g Katalysator) von der Brutto-OZ der Produkte gefolgert, daß wegen der geringen Menge des vorhandenen Ti^{3+} die Polyäthylenausbeute besser als im Chromsystem sein müsse.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun zunächst die Verhältnisse auf der Trägeroberfläche und die Bedingungen, unter denen eine Oberflächenverbindung gebildet wird, näher beleuchtet werden. Dazu waren die Bedingungen der Umsetzungen an der Oberfläche so zu wählen, daß reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden. Die sich bildenden Oberflächenspezies sollten charakterisiert und an Hand der an ihnen ablaufenden Reaktionen der Zusammenhang zwischen OZ und Aktivität untersucht werden.

B. Versuchsergebnisse

1. Trägermaterial

Das Trägermaterial war in allen Fällen Silicagel (Hydrogel) "Merck 7733" mit einer Körnung von 0,2 bis 0,5 mm. Seine spezifische Oberfläche betrug nach Reinigung [9] 500 ± 20 m^2/g, die Zahl der OH-Gruppen ca. 4,19 pro 100 $Å^2$. Somit enthält ein Gramm Silicagel etwa 4,5 . 10^{-3} Mol OH. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 60 Å . Das Silicagel ist röntgenamorph, wie Messungen an undotierten (und dotierten) Proben gezeigt haben; es liegt somit ein statistisches Netzwerk von SiO_4-Tetraedern vor. Macht man jedoch die Annahme, daß Nahordnungsbereiche von ca. 10 Å Durchmesser bestehen und nimmt für diese Cristobalitstruktur an [10], so ergeben sich unter Verwendung eines Si- Si-Abstandes von 3,08 Å und eines Si- O-Abstandes von 1,54 Å für die oberflächenständigen OH-Gruppen folgende Winkel und Abstände: Für die Würfelfläche (001)

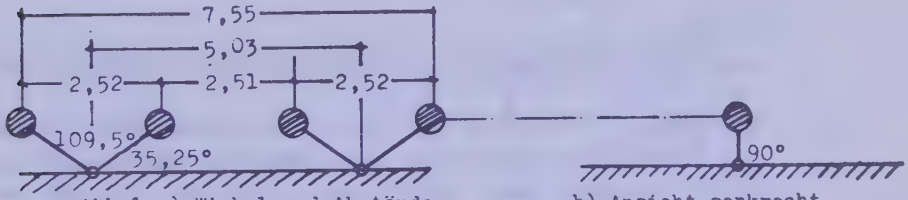


Abb.1 a) Winkel und Abstände der Oberflächen-OH-Gruppen in der Würfelfläche (001)

b) Ansicht senkrecht zu a)

OH-Gruppe

Si-Atom

Maße in Å

und für die Oktaederfläche (111)

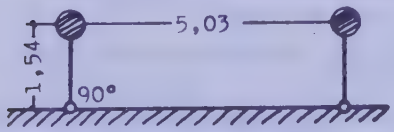


Abb.2 Winkel und Abstände der OH-Gruppen in der Oktaederfläche (111)

Durch die(wahrscheinlichen) Unregelmäßigkeiten des unter der Oberfläche liegenden SiO-Gerüstes können die Abstände der Oberflächen-Sauerstoffatome und die relativen Winkel der Si-O-(Oberflächen)-bindungen noch erheblich verändert werden.

Um Oberflächenverbindungen durch Umsetzung der SiOH-Gruppen herzustellen, müssen u.a. folgende Bedingungen erfüllt sein:

1) Die eingesetzte Verbindung muß in einem Temperaturbereich mit der Oberfläche reagieren, bei der einerseits die Hydroxylgruppen noch nicht abgespalten sind und andererseits die eingesetzte Verbindung stabil und reaktionsfähig ist.
2) Bei der Herstellung von "mehrbeinigen" Oberflächenverbindungen müssen die OH-Gruppen-Abstände und -Winkel an der Oberfläche sowie die M-O-Abstände und -Winkel der Metallkomponente eine solche Bindung sterisch zulassen.

2. Dotierungen mit Titan(IV)-Verbindungen in wäßrigem Medium

Entsprechend diesen Überlegungen und in Anwendung des Konzepts der koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung wurde versucht, in erster Stufe Ti(IV)-Verbindungen mit Silicagel umzusetzen. Dies wurde auf verschiedenen Wegen vorgenommen:

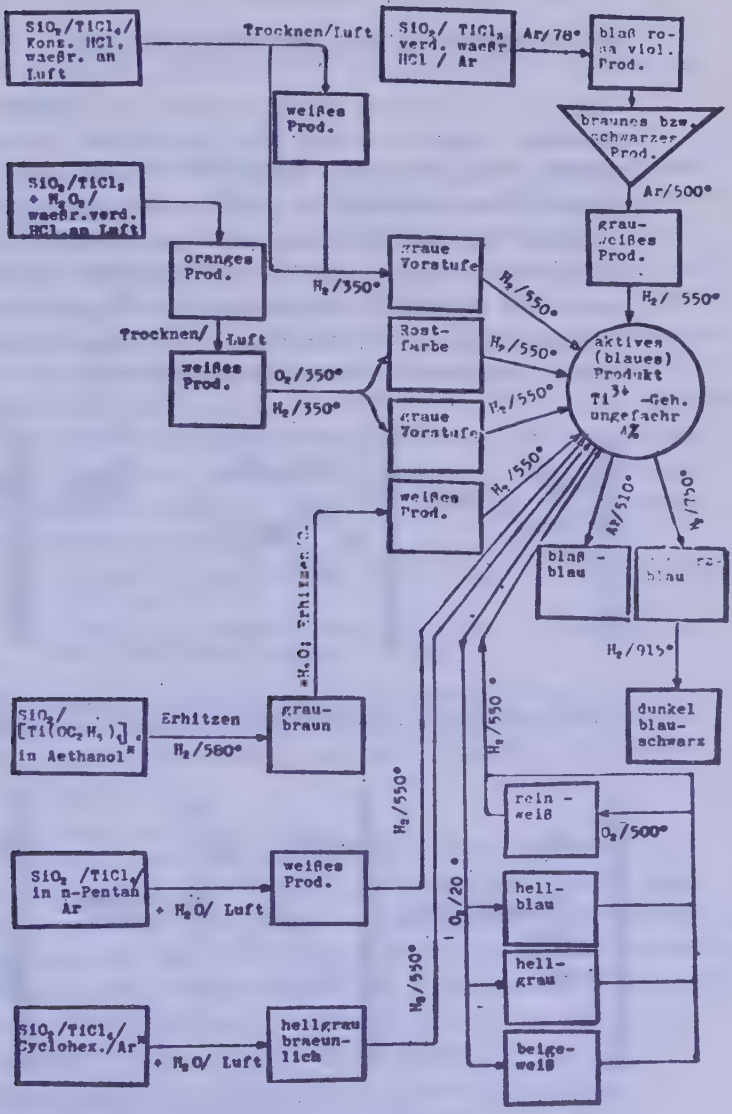
1) mit $TiCl_4$/wäßr. konz. HCl
2) mit $TiCl_4$/n-Pentan, anschl. Hydrolse
3) mit $TiCl_3$+H_2O_2/verd. wäßr. HCl
4) mit $TiCl_3$/ verd. wäßr. HCl/Argon
5) mit $TiCl_4$ bzw. mit $TiCl_4$-beladenem Argon-Strom.

Es zeigte sich, daß auf mehreren Wegen eine Oberflächenverbindung entstand, die nach Reduktion zu einem aktiven Produkt

---

* Die Trägeroberfläche ist über zwei oder mehr Oberflächen-O-Atome mit einer Molekel der eingesetzten Verbindung verknüpft.

Umsetzungen Ti-dotierten Silicagels zu einer aktiven Oberflächerverbindung in Fließbilddarstellung.



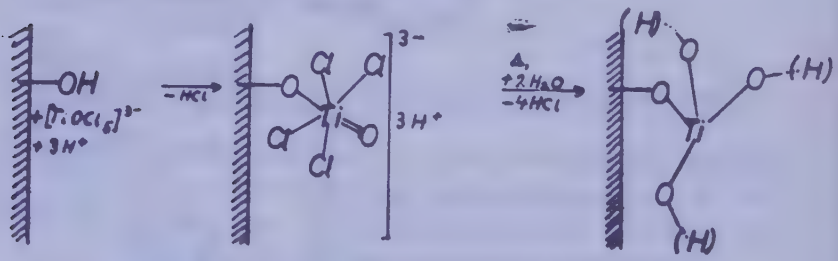
* wird in Kap. 3. (Wasserfreie Dotierungen) besprochen.

führte. Das Fließbild auf Seite 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Wege, die zu diesem (blauen) Produkt führen.

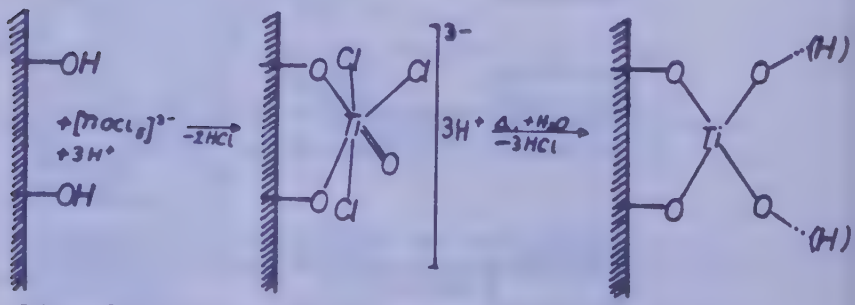
2.1. Dotierung mit $TiCl_4$/wäßriger HCl

2.1.1. Herstellung der Oberflächenverbindung

Eine ca. 5 %ige gelbe Lösung von $TiCL_4$ in konzentrierter wäßriger Salzsäure enthält die Verbindungen $[TiO_2Cl_4]^{4-}$ und $[TiOCl_5]^{3-}$, (jedoch nicht $[TiCl_6]^{2-}$ [11]). Wird Silicagel mit dieser Lösung getränkt, so ist die Gelbfärbung des SiO_2 intensiver als die der Lösung; nach dem Trocknen (70 °C) wird jedoch ein reinweißes Produkt erhalten. Beim Aufheizen unter Argon auf ca. 200 °C destillieren H_2O und HCl, jedoch keine Titanverbindungen ab. Somit sind u.a. folgende Reaktionen zur Bildung der Oberflächenverbindung dabei möglich:



Schema 1: Oberflächenreaktion des Titan-Komplexes $[TiOCl_5]^{3-}$ unter Ausbildung einer "einbeinigen" Oberflächenverbindung.



Schema 2: Oberflächenreaktion des Titan-Komplexes $[TiOCl_4]^{3-}$ unter Ausbildung einer "zweibeinigen" Oberflächenverbindung.

Dabei wird hier zunächst die Bildung einer chloridhaltigen Oberflächenverbindung angenommen; diese gibt bei stärkerem Erhitzen das Chlor ab und geht in ein Ti-O-Oberflächennetzwerk über; die Chlorid-Analyse zeigt auch, daß der Chloridgehalt der dotierten, hoch erhitzten Proben (550 °C) nur noch etwa der Cl^--Verunreinigung des Trägers entspricht; das anfänglich vorhandene Cl^- ist dann also völlig abhydrolysiert.

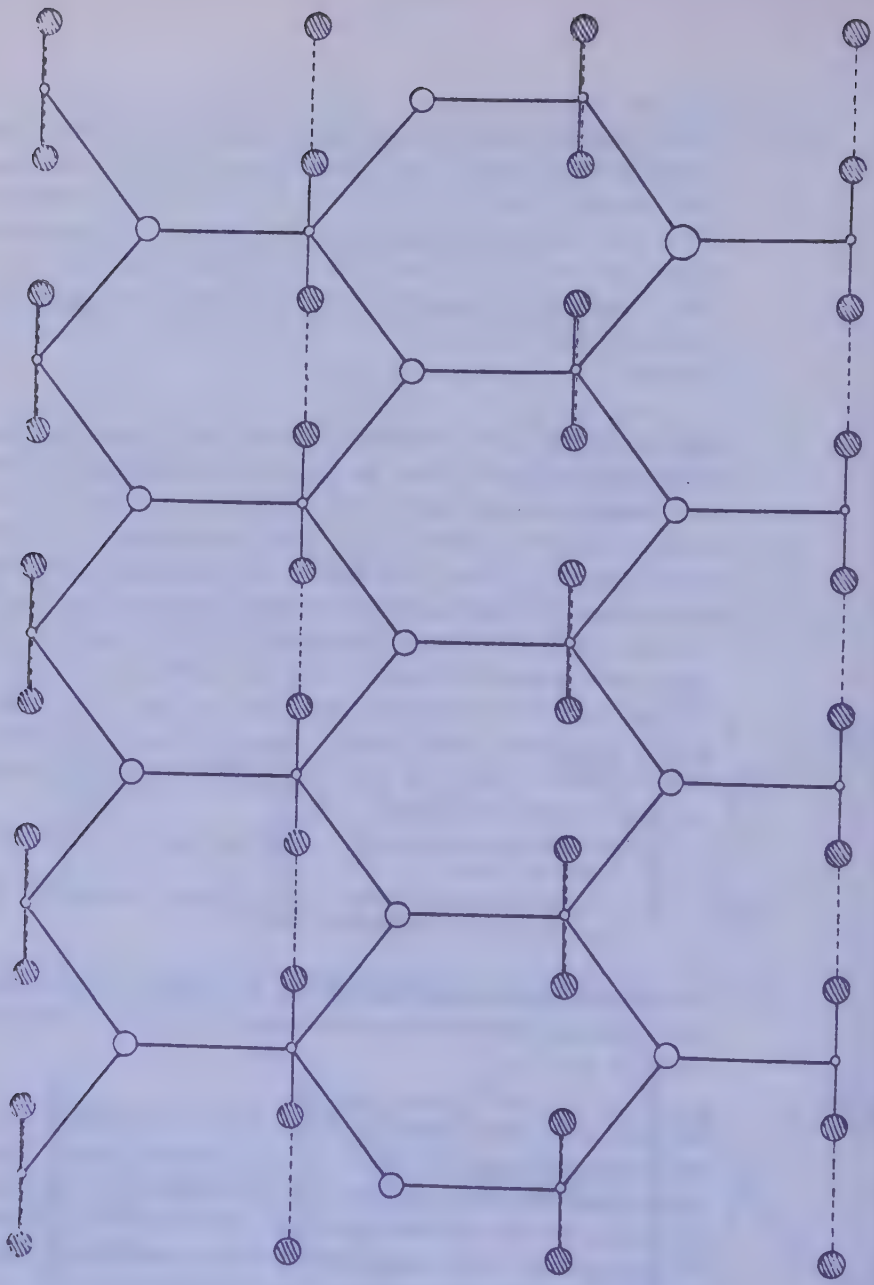
Die Absättigung der Sauerstoffvalenzen unter gleichzeitiger Erhöhung der Koordination am Ti könnte am einfachsten durch die Ausbildung vernetzter Ti-O-Strukturen erfolgen. (Eine ähnliche Tendenz findet sich in der Bildung der Ti-O-Ketten+ bei $TiOCl_2$ [12].) Darin muß das +4-wertige Titan zur Absättigung seiner Valenzen entweder an zwei Atome zweibindigen und an drei Atome dreibindigen Sauerstoff (KZ = 5) oder an vier Atome zweibindigen Sauerstoff (KZ = 4) gebunden sein. Betrachtet man eine Cristobalit-Würfelfläche und legt eine idealisierte Population geminaler OH-Gruppen zugrunde, so lassen sich für Fall 1 (KZ = 5) zwei Strukturen für die Ti-O-Oberflächenverbindung angeben:

a) 6-Ring-Flächenstruktur, "zweibeinig" an die Oberfläche gebunden (Abb.3);

b) 6-Ring-Flächenstruktur mit 4-Ringen, "einbeinig" an die Oberfläche gebunden (Abb.4).

Betrachtet man eine Oktaederfläche, so ergeben sich für die Ti-O-Oberflächenverbindung die beiden folgenden Strukturen (Fall 2, KZ = 4):

+IR-spektroskopisch weisen sich die Ti-O-Ketten durch eine Ti-O-Schwingung bei 836 cm^{-1} aus, in diesem Bereich liegt jedoch auch eine sehr breite Si-O-Absorption (ca. 1300-700 cm^{-1}). Der Vergleich der IR-Spektren einer undotierten mit einer $TiCl_4$ / HCl-dotierten Probe zeigte keinen signifikanten Unterschied, jedoch dürfte bei dem geringen TiO_2-Gehalt von 5 % die zusätzliche Ti-O-Bande kaum erkennbar sein.

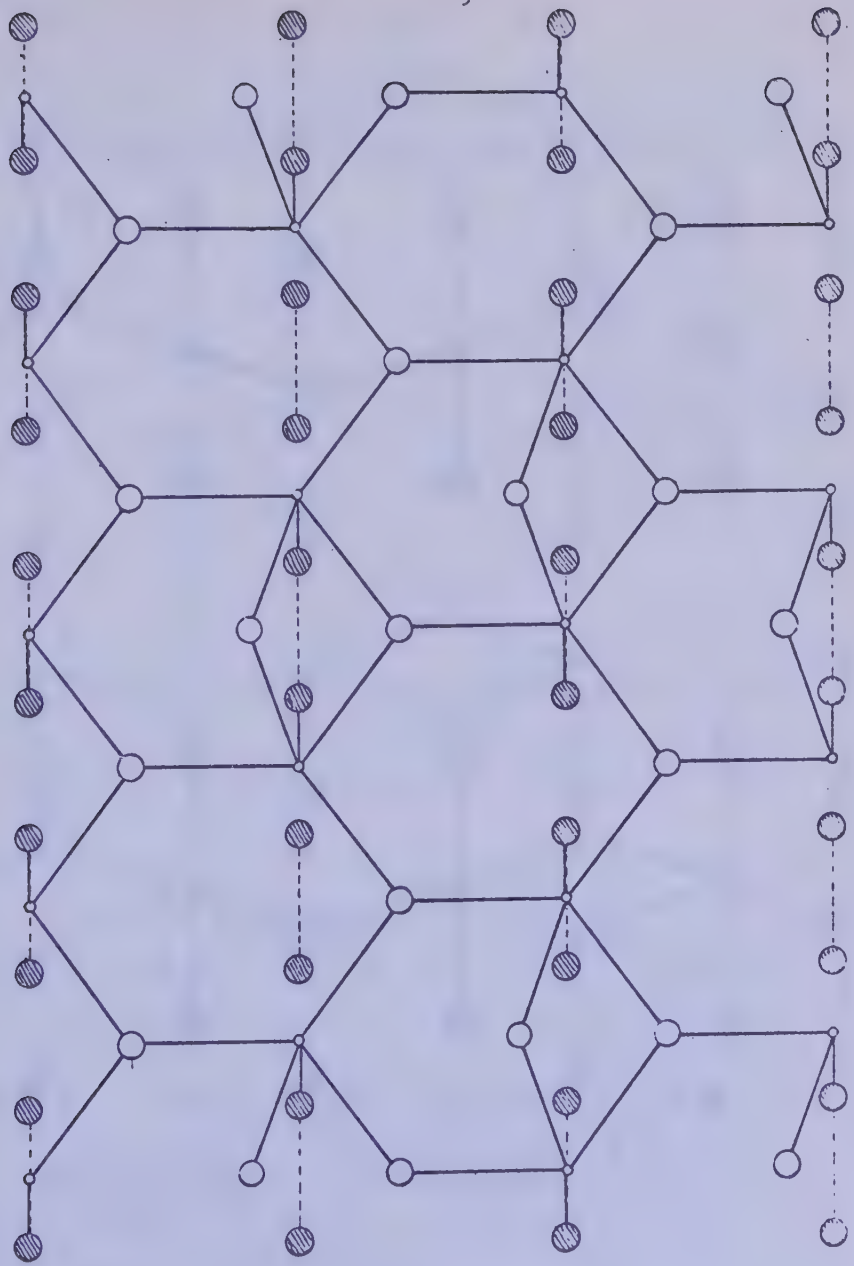


an (Silicagel)-Träger gebundene OH-Gruppe oder O-Atom

nur an Ti gebundenes O-Atom

O Ti-Atom

Abb. 7 (Legende S. 12)

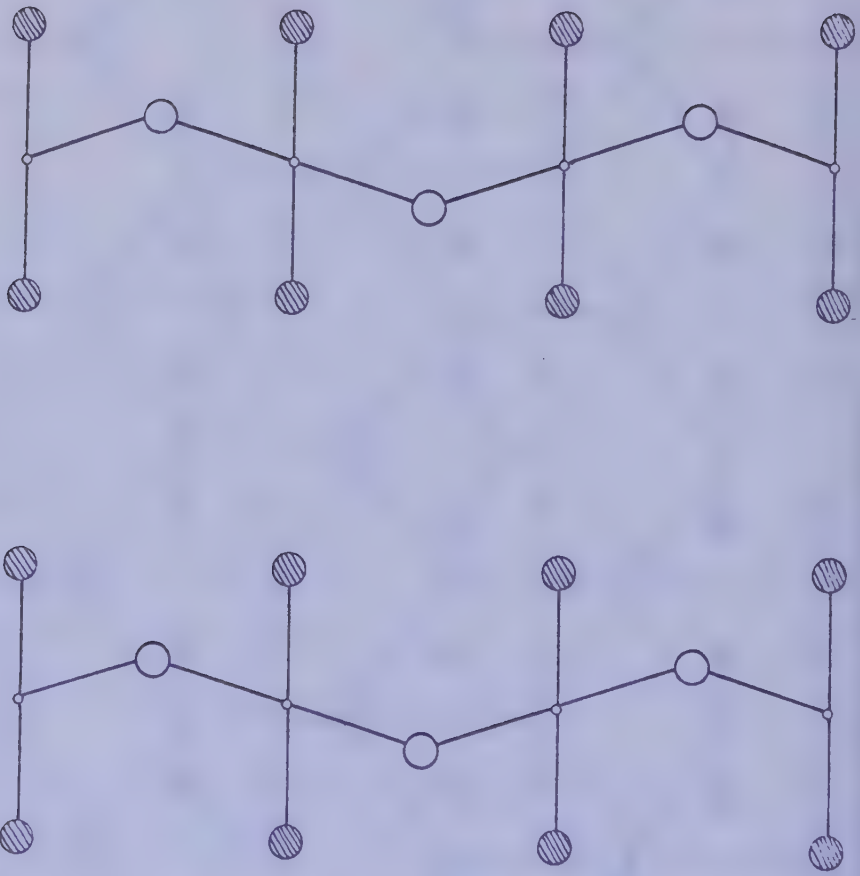


an (Silicagel)-Träger gebundene OH-Gruppe oder O-Atom

nur an Ti gebundenes O-Atom

Ti-Atom

Abb.4 (Legende S. 12)

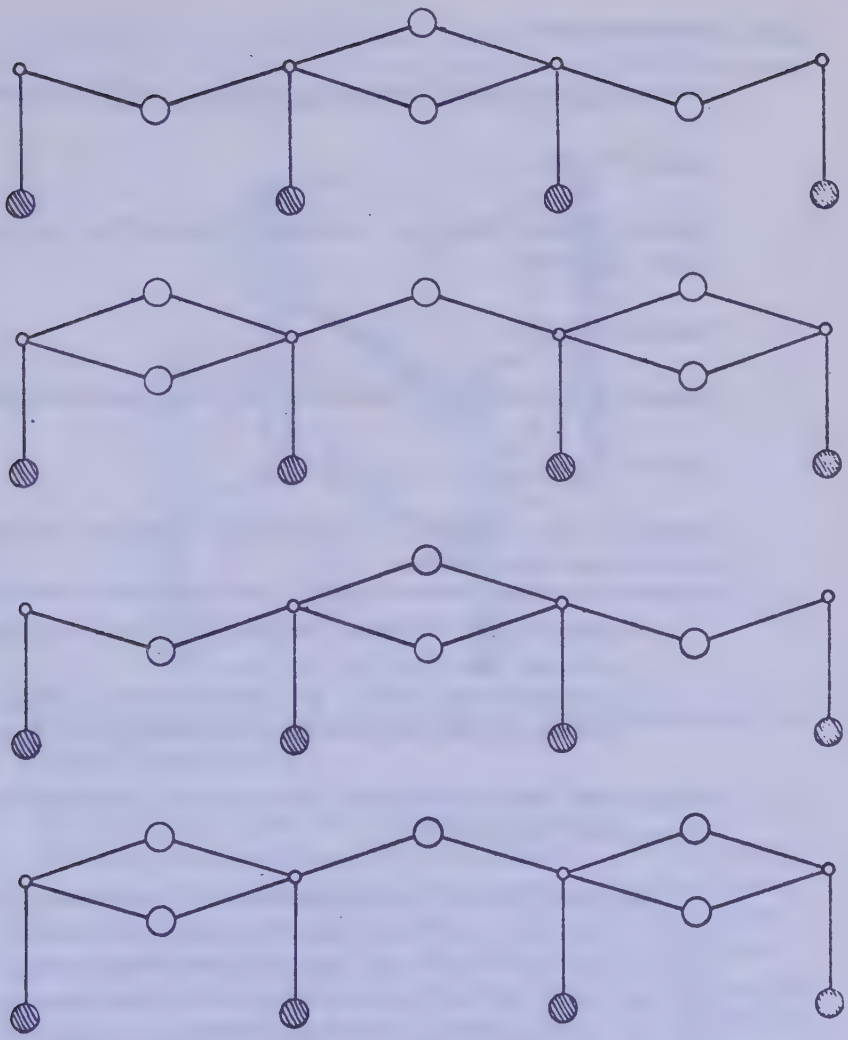


an (Silicagel)-Träger gebundene OH-Gruppe oder O-Atom

nur an Ti gebundenes O-Atom

O Ti-Atom

Abb. 5 (Legende S. 12)



an (Silicagel)-Träger gebundene OH-Gruppe oder O-Atom

nur an Ti gebundenes O-Atom

Ti-Atom

Abb.6 (Legende S. 12)

Legende zu Abb.3

6-Ring-Flächenstruktur, "zweibeinig" an die Oberfläche gebunden.

Legende zu Abb.4

6-Ring-Flächenstruktur mit 4-Ringen, "einbeinig" an die Oberfläche gebunden.

Legende zu Abb.5

Gewinkelte Ti-O-Ketten, "zweibeinig" an die Oberfläche gebunden.

Legende zu Abb.6

Gewinkelte Ti-O-Kette, mit alternierenden 4-Ringen, "einbeinig" an die Oberfläche gebunden.

---

a) gewinkelte Ti-O-Kette, "zweibeinig an die Oberfläche gebunden (Abb.5);
b) gewinkelte Ti-O-Kette, mit alternierenden 4-Ringen, "einbeinig" an die Oberfläche gebunden (Abb. 6).

Außer diesen reinen Strukturen sind auch alle Mischungen daraus als existent anzunehmen.

Die zweidimensionalen Oberflächenstrukturen sind aus dem Rutilgitter abgeleitet; darin ist jedes Ti-Atom von 6 O-Atomen und jedes O-Atom von 3 Ti-Atomen koordiniert. In Richtung der vierzähligen Achse des Rutilgitters liegen Ti-O-Ti-O-Vierring-Ketten (mit je zwei Brücken-Sauerstoffatomen zwischen je zwei Ti-Atomen) vor. Die Verknüpfung der 4-Ring-Ketten ergibt gewinkelte Ti-O-6-Ringe. Die Ti-O-Bindungslängen in den 4-Ringen beträgt 1,988 Å (vier äquivalente O-Atome) und zwischen den Ketten 1,988 Å (zwei äquivalente O-Atome). Auch in den Ti-O-Oberflächenverbindungen der Abbildungen 3 bis 6 liegen unterschiedliche Ti-O-Bindungslängen vor; dabei sind auf Grund der Geometrie der Struktur

diejenigen Ti-O-Bindungen kürzer, deren O-Atome mit dem Träger (Silicagel) verknüpft sind im Vergleich zu den Ti-O-Bindungen, die nur an Ti gebundenen Sauerstoff enthalten.

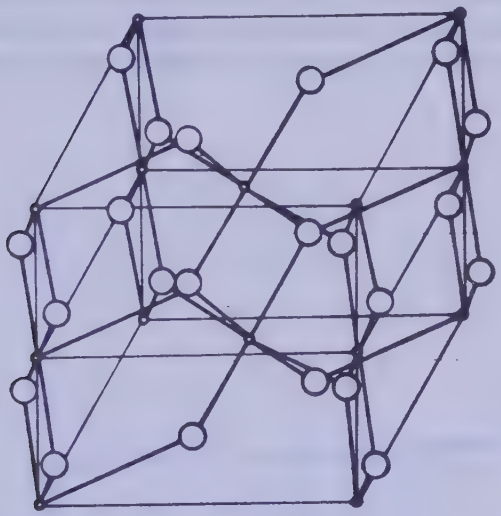


Abb.7 Ausschnitt aus dem Rutilgitter mit zwei übereinanderliegenden Elementarzellen.

Die Ausbildung eigener TiO_2-Domänen (Kristallit [13]) ist bei der Reaktion der eingesetzten Ti-Verbindungen mit der Trägeroberfläche auf Grund experimenteller Daten nicht anzunehmen; bei einem Gehalt von ca. 3 % Titan (entspr. 5 % TiO_2) müßten derartige Titandioxidbereiche röntgenographisch nachweisbar sein (auch bei anfänglich amorpher Struktur müßte bei dem hier angewandten Temperaturprogramm Kristallisation zu Anatas eintreten). Dies war jedoch nicht der Fall: nach der röntgenographischen Untersuchung lag ein völlig amorphes Produkt vor. Auch die Untersuchungen der Probe mit dem Raster-Elektronenmikroskop (s. Kap.3) sowie im Zusammenhang damit durchgeführte Röntgenfluoreszenzmessungen (Abb.9) ergaben keine Hinweise auf TiO_2-Kristallite: die Oberflächenstrukturen dotierter und undotierter

Proben weichen nicht signifikant voneinander ab, und das Verhältnis Ti:Si zeigt für unterschiedliche Oberflächenpartien keine bedeutende Änderung.

Das Verhältnis der vorhandenen Anzahl an Oberflächen-OH-Gruppen pro g Silicagel zu der Anzahl an Ti-Atomen zeigt, daß ein erheblicher Überschuß an OH-Gruppen vorliegt.

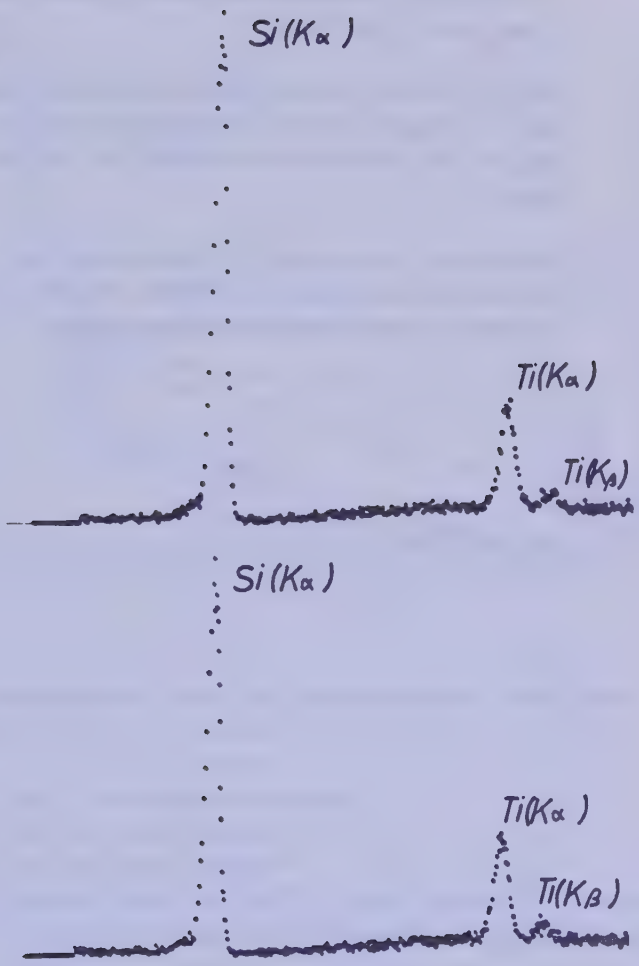


Abb.9 Röntgenfluoreszenzspektren einer mit $Ti(OiPr)_4$/Benzol (s. Kap. 3., wasserfreie Dotierungen) dotierten, reoxydierten Probe; a) und b) beziehen sich auf unterschiedliche Oberflächenpartien. Aufnahmebedingungen: Vergrößerung 500 x, Spannung 30 kV, 100 Co/cm.

2.1.2. Thermische Behandlung

Die nach 2.1.1 hergestellten Proben wurden unter Ar, O_2 und H_2, ggf. auch CO erhitzt.

Unter O_2 färbt sich die vorher weiße Probe reversibel ab ca. 500 °C hellgelb. Dieser Thermochromieeffekt ist auch bei reinem TiO_2 zu beobachten und typisch für alle TiO_2-Modifikationen.

Unter Argon tritt ab 300 °C Beigefärbung ein, die bei 380 °C in hellgrau übergeht. Noch höheres Erhitzen führt zu intensiverer, leicht blaustichiger Graufärbung.

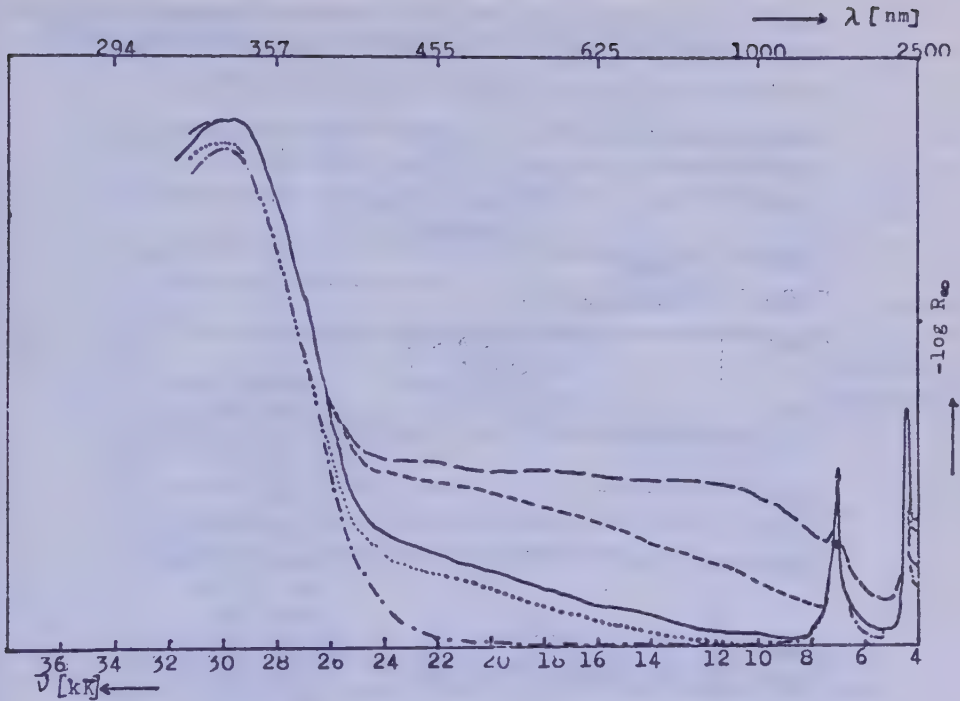


Abb.10 Reflexspektren einer $TiCl_4$/HCl-dotierten, unter Argon und Sauerstoff erhitzten Probe

..... nur dotiert und getrocknet
———— erhitzt unter Ar/215 °C
— — — — erhitzt unter Ar/560 °C
– – – – – – erhitzt unter Ar/560 °C; anschl. mit O_2/20 °C umges.
— · — · — · erhitzt unter Ar/560 °C; anschl. mit O_2/520 °C umges.

+ Alle VIS/UV-Reflexspektren wurden bei 20°C aufgenommen.

Tabelle 1: Farbänderungen $TiCl_4$/HCl-dotierter, unbehandelter Proben bei thermischer Behandlung unter verschiedenen Gasen.

T[°C]	Umsetzung mit		
	Ar	O_2	H_2
25		rein weiß b)	
250		grau bis grau-bräunlich	
300	beige		
380	hellgrau		
400		helle Rostfarbe b) rein weiß	schwach grau-blau grau
450			leicht grau-bräunlich
460			blau
470			rein hellblau
480			kräftig grau bis leicht grau-blau
495			blau-violett
500	braun-schwarz	hellgelb	blaß-blau b) grau-blau
510			mittelblau
530			dunkel grau-blau
540			grau-blau
550			kräftig blau dunkelgrau-blau
560			dunkel blau-grau
570			kräftig blau
600	schwach gelb	cremefarben	dunkelviolett grau a) violett blau b)
630 c)			dunkelblau

a) reoxydierte Probe

b) unter O_2 ausgeheizt

c) 2,2 % Ti^{3+}

Tabelle 2 Umsetzung reduzierter $TiCl_4$/HCl-dotierter Proben mit verschiedenen Gasen.

Reduktion	Umsetzung mit			
	Luft bzw. $O_2/25^o$	$O_2/500^o$	C_2H_4/Autoklav	$C_2H_4/25^o$/ 1600Torr
$H_2/480$			Polyäthylen-bildung	
$H_2/550$	bräunlich-grau	rein weiß (i.d.Hitze schwach gelblich		wenige Körnchen weißlich überzogen[a)]
$H_2/480$	hellgrau		nach Reoxida-tion keine Po-lymerisation	

a) Polymerisationstest im Schlenkrohr über 24 h

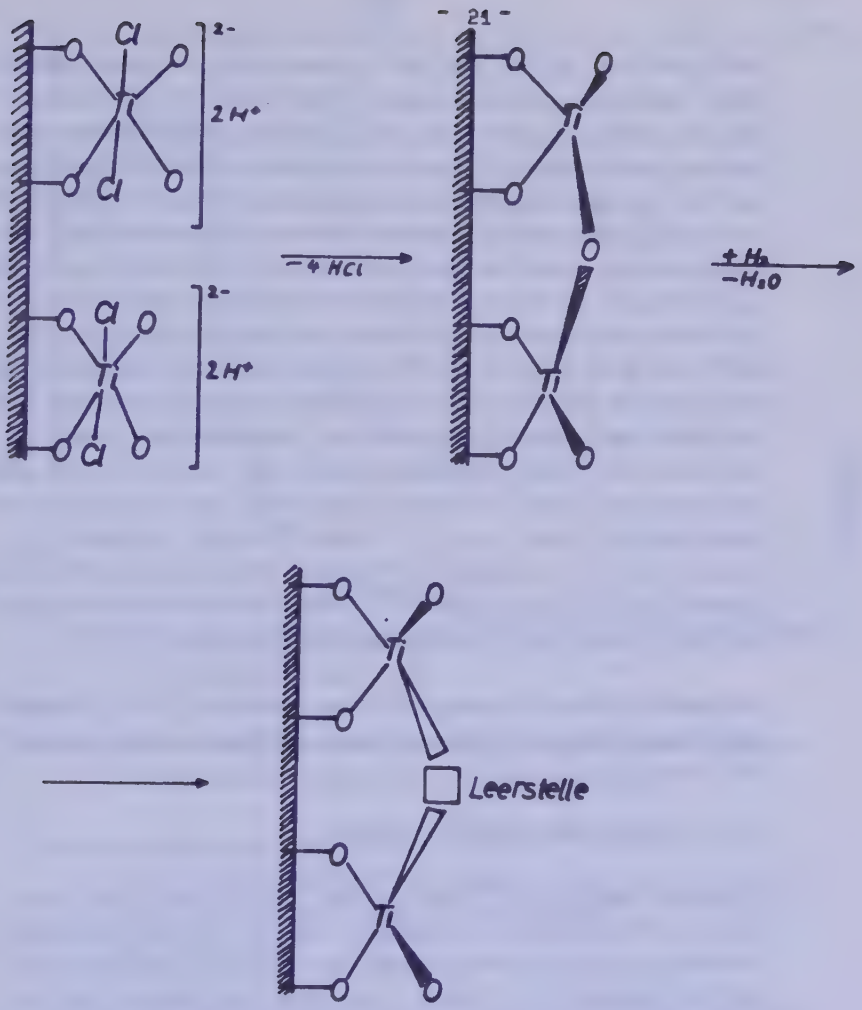
Die Reflektions-Spektren zeigen, daß außer der sehr intensiven UV-Bande zwei oder drei Banden im sichtbaren Bereich auftreten. Da die Verfärbung des dotierten Silikagel unter Ar mit Sauerstoff rückgängig gemacht werden kann, ist diese Verfärbung als Reduktion zu betrachten. Dabei wird deutlich, daß die langwellige Bande bei ca. 850 nm (= 11,75 kK) schon bei Zimmertemperatur unter O_2 spontan wieder verschwindet, während die kürzerwellige Absorption erst bei ca. $500^o/O_2$ zurückgeht.

Da kein eigentliches Reduktionsmittel eingesetzt wurde und auch die Probe selbst keine reduzierenden Substanzen enthält, kann Reduktion nur dadurch entstehen, daß die Ti-O-Oberflächenverbindung Sauerstoff abgibt und die gebildeten Leerstellen als Farbzentren fungieren. Bei höherer thermischer Anregung könnten dann auch noch Ti^{4+}-Ionen auf Zwischengitterplätze wandern. Der mit Ar bei erhöhter Temperatur erreichbare "Reduktionsgrad" ist sehr gering und titrimetrisch nicht erfaßbar.

Wiederholung der Versuche zeigte , daß bereits vorher hoch erhitzte Proben erst bei erheblich höheren Temperaturen bzw. in viel geringerem Ausmaß eine Reduktion unter Inertgas erleiden als die "jungfräulichen" Proben: Eine bereits vorher auf 600° aufgeheizte Probe zeigte bei der nachfolgenden thermischen Behandlung unter Ar/600° nur noch eine schwache Gelbfärbung, unabhängig von der Natur des Gases, unter dem das erste Aufheizen stattfand.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen beziehen sich im wesentlichen auf die Charakterisierung der Oberflächenverbindung, die bei der Dotierung gebildet wird. Es sollte nun weiter untersucht werden, ob sich die so hergestellten Produkte "aktivieren" lassen und ob ihnen katalytische Eigenschaften zukommen.

Es wurde zunächst versucht, auf der Oberfläche reduzierte, aktive Titanspezies zu erzeugen. Unter der Annahme, daß die dotierte und nur getrocknete Oberflächenverbindung Chlor enthält, wurde zur Reduktion Wasserstoff verwendet, um ein thermodynamisch stabiles Reaktionsprodukt zu erhalten :



Schema 3 +) Vernetzung und Reduktion von oberflächengebundenen Ti-Spezies.

+) Die Schemata machen über die Struktur keine Aussage sondern zeigen nur den Ablauf der chemischen Reaktion an.

Das Experiment zeigte, daß mit H_2 bereits bei tieferen Temperaturen Reduktion einsetzte als bei Verwendung von CO. Bereits mehrfach aufgeheizte Proben, (die also kein Chlorid mehr enthielten) waren durch CO jedoch etwa ebenso leicht reduzierbar wie mit H_2. Damit wird die oben gemachte Annahme bestätigt, daß anfänglich noch eine chlorierte Ti-Oberflächenverbindung vorlag. Beim Erhitzen einer wie oben beschriebenen dotierten Probe unter H_2 im Wirbelbett tritt - je nach Vorbehandlung der Probe - eine Verfärbung der ursprünglich weißen Substanz zu grau auf (ca. 400°) und geht bei ca. 500 °C in blau über. Die Tabellen 1 und 2 geben eine Übersicht über die durchlaufenen Farbnuancen und die Reaktionen dieser Substanzen mit verschiedenen Gasen. Je intensiver die blaue Farbkomponente, desto intensiver ist auch die Bande bei 11,75 kK. Ferner findet man, daß mit Zunahme der Farbintensität auch der Ti^{3+}-Gehalt*) steigt. So wurde für eine bei 555 °/H_2 reduzierte Probe ein Wert von 3,1 % Ti^{3+} gefunden, bei 630°/H_2 4,05 % Ti^{3+}. Auch auf anderem Wege hergestellte "Blaue Proben" zeigen dies deutlich (s.u.).

Die Reduktionsdauer betrug in dieser Reaktion 15 min. Längere Reduktionszeiten erbrachten keine signifikante Änderung des Ti^{3+}-Gehalts.

2.1.3. Reaktionen an der Oberfläche

Dieses so hergestellte blaue Produkt ist äußerst luft- bzw. sauerstoffempfindlich und reagiert spontan unter Entfärbung, allerdings ohne größeren Wärmeeffekt: Man mißt lediglich die Absorptionswärme am Silikagel. Die spontane Reaktion mit Luft bzw. Sauerstoff führt zu einem leicht grau oder grau-beige gefärbten Produkt. Diese Beigefärbung entspricht offenbar dem Absorptionsbereich bei ca. 22 kK (s.Abb. 11).
Nach mehrtägigem Stehen an der Luft verschwindet diese Färbung und das Produkt wird weiß. Mehrfach reduzierte und reoxydierte Produkte verlieren diese Eigenschaft und bleiben beigefarben.

---

*) Unter Ti^{3+}-Gehalt wird in dieser Arbeit stets der Ti^{3+}-Gehalt, bezogen auf den Ti_{ges}-Gehalt des Trägers, verstanden.

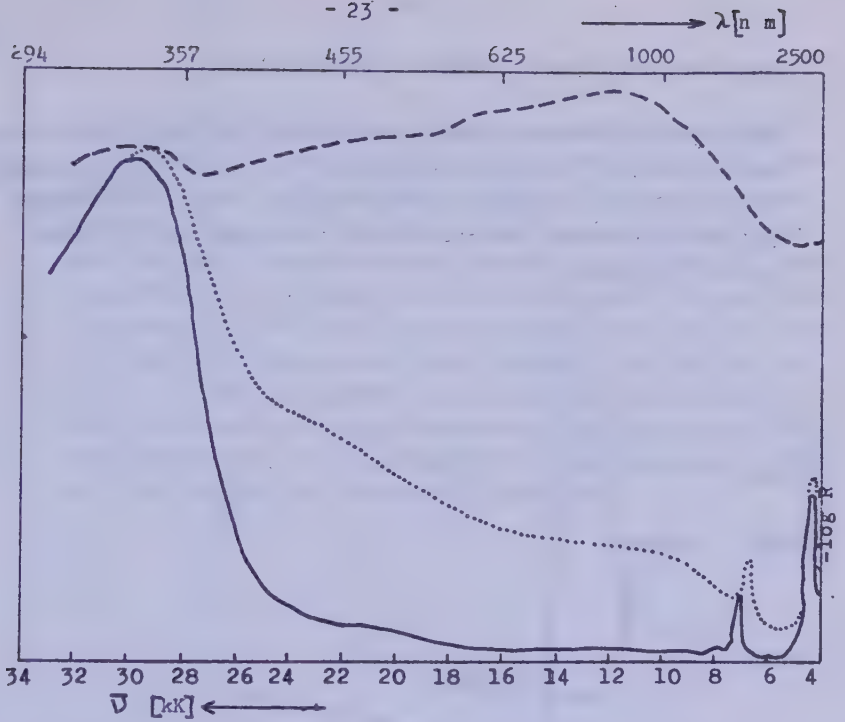


Abb.11 Reflexspektren einer mit $TiCL_4$/HCL dotierten und unter verschiedenen Bedingungen behandelten Probe.

——— erhitzt unter O_2/550° C
– – – – erhitzt unter Ar/550° C, anschl. reduziert mit H_2/550° C
....wie vorhergehende Kurve, anschließend mit O_2/ 20° umgesetzt.

Erst durch Erhitzen unter reinem Sauerstoff bei 500° kann das Produkt wieder (nach Abkühlung) reinweiß erhalten werden.

Reoxydierte Proben können erneut reduziert werden. Die dabei erhaltene blaue Farbe ist graustichig. Ihre Reoxydation liefert ein Produkt mit größerem Grauanteil als das vorhergehende, und je öfter reduziert wird, desto stärker wird der nach der Oxydation zurückbleibende Grauanteil. Wenngleich die Probe praktisch beliebig oft regenerierbar ist und der zurückbleibende Grauanteil durch Ausheizen mit O_2/500° beseitigt werden kann, so erfordert jeweils eine erneute Reduktion höhere Temperaturen, um eine

Blaufärbung gleicher Intensität zu erreichen.

Auch die ESR-Messungen geben Anhaltspunkte für die Vorgänge auf der Oberfläche. Die blaue, reduzierte Form gibt bei Raumtemperatur gibt nur ein äußerst schwaches Signal; bei-180 °C dagegen ist ein intensives, scharfes Signal zu beobachten mit einem g-Wert von 1,935.

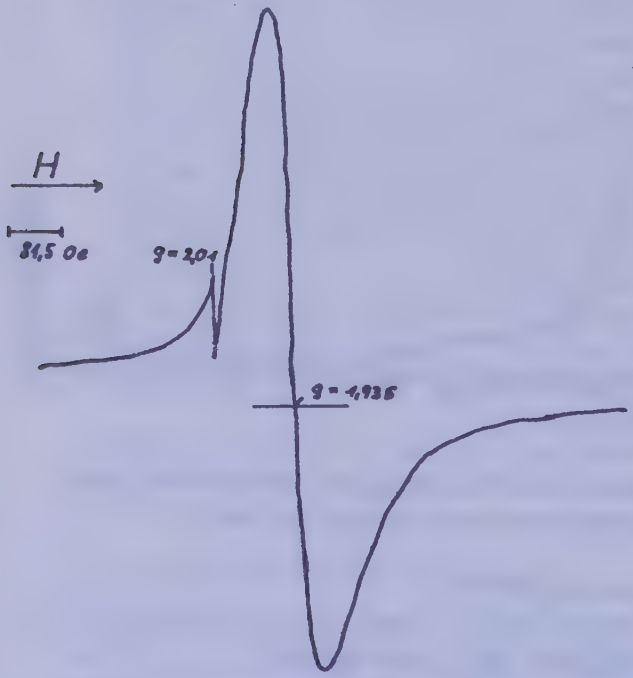


Abb.12 ESR-Signal einer mit $TiCl_4$/HCl dotierten Probe; reduziert mit H_2/550°; aufgenommen bei 93 °K, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 5.

Nach Oxydation mit O_2 bei Zimmertemperatur erhielt man (gemessen unter Argon) ein völlig anderes, sehr intensives Signal: Das Signal der reduzierten (blauen) Probe zeigt, daß offenbar Reduktion zu Ti^{3+} stattgefunden hat. Da Ti_2O_3 erst bei der Temperatur des flüssigen Heliums ein Signal gibt, muß hier ein System mit geringerer Spin-Gitter-Wechselwirkung vorliegen.

Das nach Oxydation erhaltene Signal entspricht nach SHVETS und KAZANSKII [14] dem des O_2^-- Ions; es wurde von diesen Autoren unter sehr ähnlichen Bedingungen beobachtet. Auch anreduzierte TiO_2-Oberflächen zeigen nach der Umsetzung mit Sauerstoff ein sehr ähnliches Signal, welches von DAVYDOV [15] ebenfalls als dem O_2^- zugehörig interpretiert wird. Für den vorliegenden Fall läßt sich die Annahme machen, daß in der Rutil-analogen zweidimensionalen Oberflächenstruktur bei der Reduktion Sauerstoff-Leerstellen gebildet werden. Abbildung 13 zeigt das Modell der Oberflächenstruktur mit Leerstelle; demgemäß können sich die zurückbleibenden negativen Ladungen auf ein 12-gliedriges Ti-O-Ringsystem verteilen.

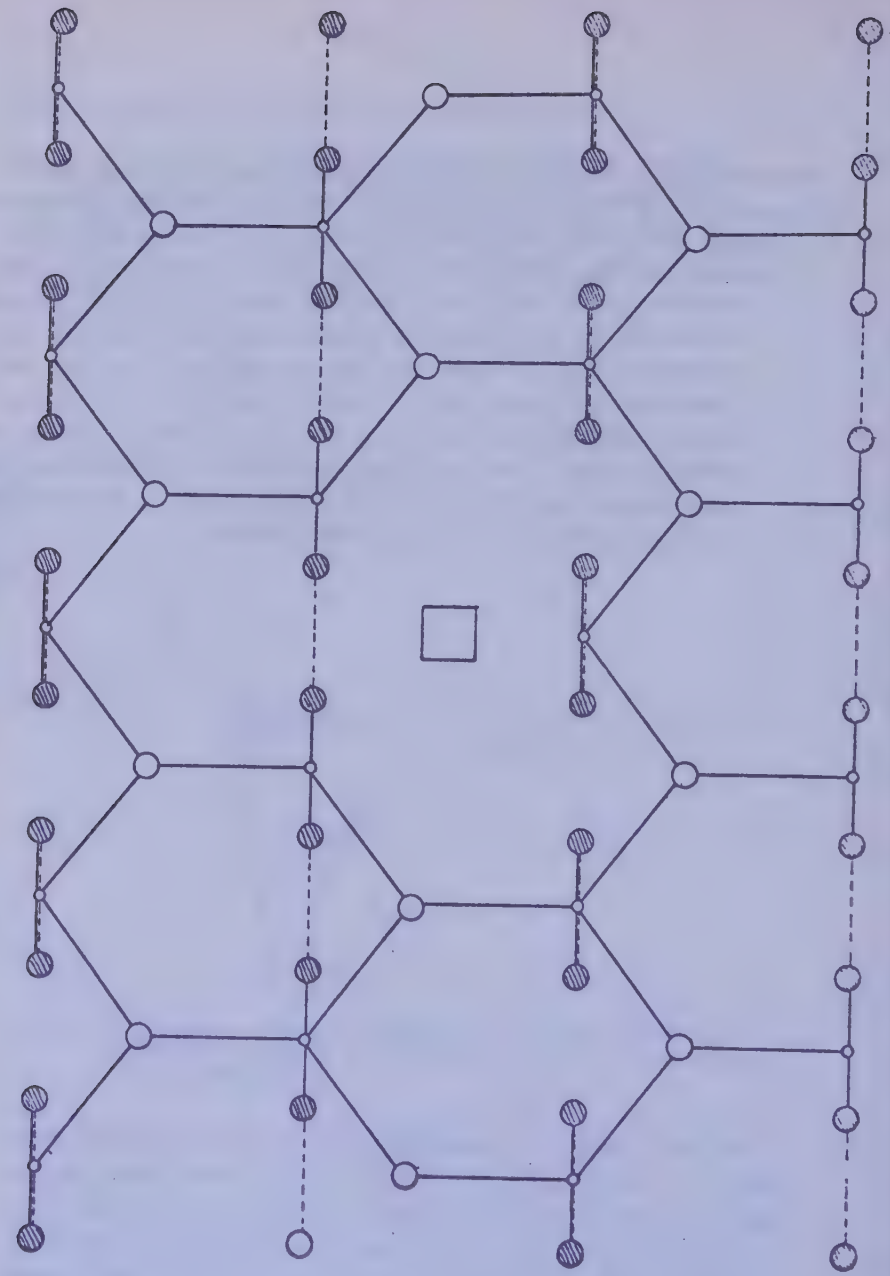


Abb. 13 Ti-O-Netzwerk auf Silicagel-Oberfläche mit Leerstelle

Bei der Reoxydation reagiert Sauerstoff mit je einem der reduzierten Ti-Atome zu O_2^- und stellt so wieder die stabilere 5er-Koordination her. Die Leichtigkeit dieser Reaktion ist ein Maß für die unterkoordinierte, gespannte Form.

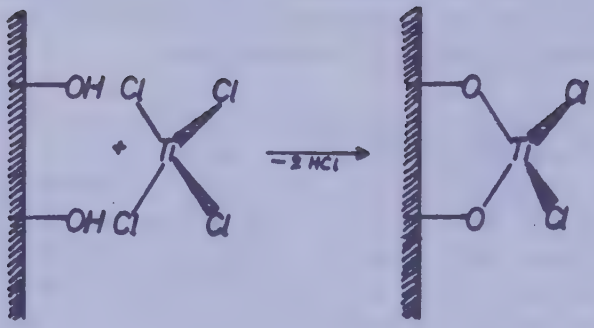
Bei höherer Temperatur durchgeführte Reduktionen bewirken anscheinend eine Umwandlung in eine andere, stabilere Titan-Sauerstoff-Phase. In Kap.2.3. wird darauf zurückzukommen sein. Außer mit Luft bzw. Sauerstoff wurde das Reaktionsvermögen des "Blauen Produktes" mit Äthylen geprüft. Die Umsetzung erfolgte im Autoklaven unter den für das Chrom-System erprobten Bedingungen: Die Katalysatorprobe wurde in eine dünnwandige Glasampulle unter Argon eingeschmolzen, in den mit Argon gefüllten Autoklaven gegeben, 50 ml Ar-gesättigtes Cyclohexan hinzugefügt und die Ampulle durch Aufpressen von 50 atü Äthylen gesprengt. Dann wurde unter Erhitzen ca. 20 h gerührt. Zwar erhält man nach diesem Verfahren Polyäthylen, jedoch in erheblich geringerer Ausbeute als beim Chrom.

Der Vergleich mit einer reoxydierten "Blauen Probe" zeigte, daß diese unter sonst völlig gleichen Bedingungen Äthylen nicht polymerisiert.

2.2. Dotierung mit $TiCl_4$ in n-Pentan mit anschließender Hydrolyse

2.2.1. Herstellung der Oberflächenverbindung

Ausgeheiztes Silikagel wurde unter Argon mit einer Lösung von $TiCl_4$ in n-Pentan getränkt und das Lösungsmittel durch vorsichtiges Erwärmen bis ca. 70^o unter einem Ar-Strom abgedampft. Bereits unter diesen Bedingungen wurde HCl abgespalten, dessen Protonen in diesem Fall jedoch nur aus den Oberflächen-OH-Gruppen des Silikagels stammen können, da physiorbiertes Wasser vorher entfernt worden war :



Schema 4 Reaktion an der (Silicagel)-Träger-Oberfläche bei der Dotierung mit $TiCl_4$/n-Pentan.

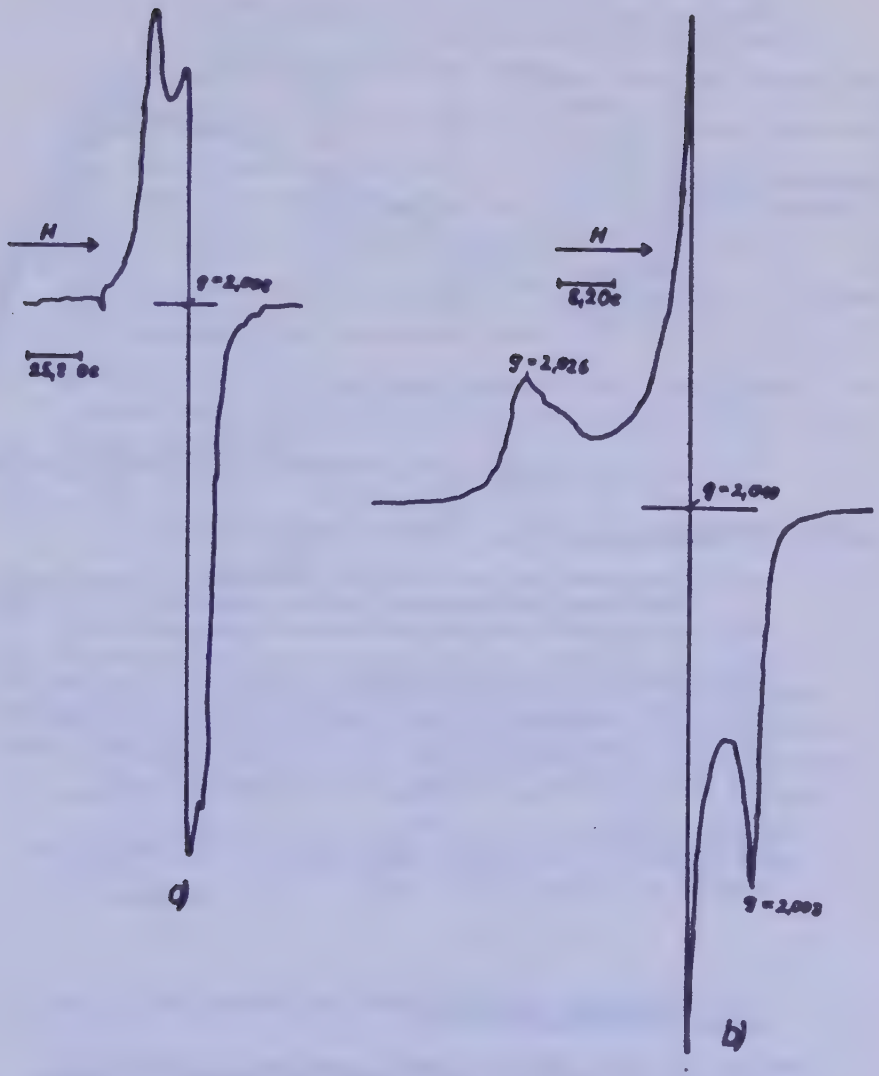


Abb.14 ESR-Signale einer mit $TiCl_4/HCl$ dotierten Probe, reduziert mit $H_2/650^{\circ}$, reoxydiert mit $O_2/20^{\circ}$; a) aufgenommen bei 20° C, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 3,15; b) aufgenommen bei 93°K, Modulation 0,8 Oe, Verstärkung 1,6.

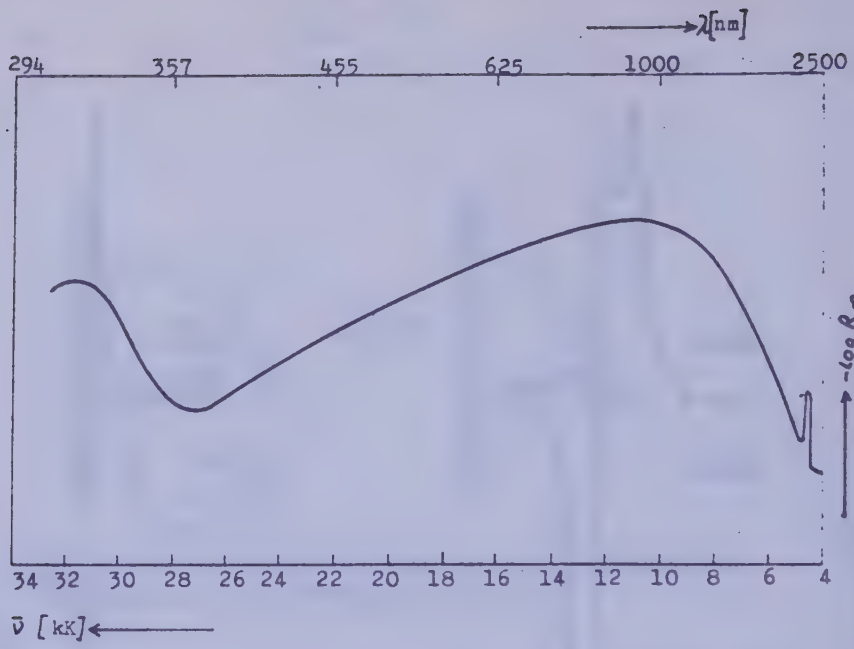


Abb.15 Reflexspektrum einer mit $TiCl_4$/n-Pentan dotierten, anschließend hydrolysierten Probe, reduziert bei 650 °C/H_2

Nach Trocknung bis zu Streufähigkeit wurde das Produkt ca. 1/2 h an der Luft ausgebreitet; dabei trat eine teilweise Hydrolyse der Oberflächenverbindung ein, da der Zutritt der Luftfeuchtigkeit nicht zu allen Teilen der Probe gleichmäßig war.

Das so hergestellte Produkt hatte (bei ~ 3 % Ti Gehalt) eine schwache gelblich-grünliche Tönung.

2.2.2. Thermische Behandlung

Erhitzen unter Argon bis 200° ergab ein reinweißes Produkt. Die Farbänderungen unter Wasserstoff sind in der folgenden Tabelle wieder gegeben.

Tabelle 7 Verfaerbung einer $TiCl_3$/n-Pentan-dotierten, anschl. hydrolysierten Probe beim Erhitzen unter verschiedenen Gasen.

T [°C]	Gas	Farbe
200	Ar	reinweiß
330	H_2	leicht grau-violettstichig
460	H_2	grau-blau
500	H_2	mittelblau
650	H_2	dunkelblau

Arbeitet man unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit, so gelangt man zu einem anderen Produkt, das unter Kap. 3.2. beschrieben wird.

2.3. Dotierung mit $TiCl_3$ + H_2O_2 in verduennter waeßriger HCl

Das bisher zur Herstellung blauer Proben angewandte Verfahren der Dotierung mit $TiCl_4$ hat nicht nur den Nachteil, von der Handhabung her recht unangenehm zu sein, es läßt auch keine Dotierung mit gezielter Konzentration zu, da von dem bei 136,4° siedendem $TiCl_4$ bei dem Dotierungs- und Trocknungsvorgang ein unbekannter Anteil verdampft. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um eine nichtflüchtige, jedoch wasserlösliche, keine störenden Ionen enthaltende Ti (IV)-Verbindung zu gewinnen.

2.3.1. Herstellung der Proben und ihre Reaktionen

Eine verdünnte, salzsaure Lösung von $TiCl_3$ wurde mit einigen Tropfen 30 %igen H_2O_2 versetzt, wobei ohne Ausfällung fester Anteile über eine farblose Zwischenstufe sofort der orange Peroxo-Komplex des vierwertigen Titans gebildet und in Lösung erhalten wird. Folgende Reaktion dürfte dabei ablaufen:

$$2\,Ti^{3+} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Ti^{4+}$$

$$2\,Ti^{4+} + 2\,H_2O_2 + H_2O \longrightarrow [Ti(O_2)(OH).aq]^{+}\ ^{16)} + 8\ ^{+}$$

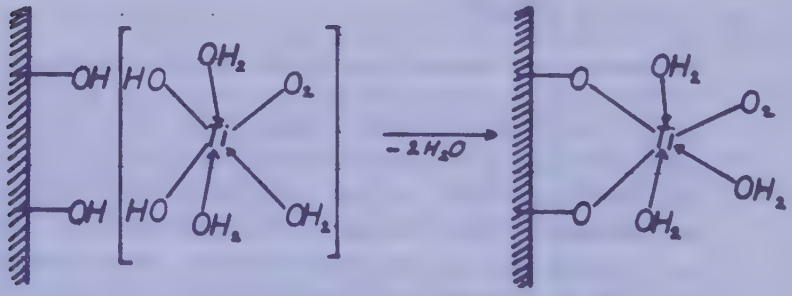
$$2\,Ti^{3+} + 3\,H_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,[Ti(O_2)(OH)aq]^{+} + 6\,H^+$$

Das (gereinigte) Silicagel wurde mit dieser Lösung auf zweierlei Weise dotiert.

1) Das Silicagel wird mit der Lösung übergossen und digeriert; die überschüssige Lösung wird abgesaugt und das orange Produkt bei 110 °C und 100 Torrgetrocknet. Man erhält ein rein weißes Produkt.

2) Das Silicagel wird mit einer Lösung bestimmten Gehalts übergossen und digeriert. Das überschüssige Lösungsmittel wird abgedampft. Auf diese Weise lassen sich gezielt bestimmte Ti-Konzentrationen auf dem Träger erzeugen.

Die Oberflächenverbindung könnte dann nach folgendem Schema gebildet worden sein:



Schema 5 Reaktion an der Trägeroberfläche bei der Dotierung mit $TiCl_3/H_2O_2$ und nach Erhitzen bei ca. 70° (Verschwinden der Orangefärbung) erfolgt Disproportionierung der Peroxogruppen entsprechend $O_2^{2-} \longrightarrow 1/2\ O_2 + O^{2-}$ unter Ausbildung von Ti-O Flächenstrukturen gemäß den Abbildungen 3 bis 6.

Dieser Vorgang dürfte durch den Entzug des Koordinationswassers beim Trocknen eingeleitet werden.

Die nach 1) hergestellten Proben hatten einen Ti_{ges}-Gehalt von 3,2 bis 2,9 Gewichtsprozent, die nach 2) hergestellten wurden auf 0,8 % eingestellt. Die gravimetrisch durchgeführte Ti-Gesamtanalyse bestätigte diesen Wert.

2.3.2. Thermische Behandlung und Reaktionen an der Oberfläche

Die so hergestellten Proben wurden - wie in dem unter 2.2. beschriebenen Verfahren - im Wirbelbettreaktor unter verschiedenen Gasen erhitzt.

Vom Phillips-System her ist bekannt, daß seine Aktivität durch Erhitzen unter Sauerstoff ("Aktivierung") erheblich gesteigert werden kann. Es sollte daher auch hier der Einfluß der Sauerstoffbehandlung bei höheren Temperaturen auf die Aktivität der Probe untersucht werden. Die Vorbehandlung der Proben unter Sauerstoff wurde bei

1) 300°, 2) 500°, 3) 560-570°, 4) 800°C

durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Reduktion (Verfärbung) der bei höherer Temperatur vorbehandelten Proben erst bei höherer Reduktionstemperatur einsetzte als bei den nicht oder nur bei tiefer Temperatur vorbehandelten Proben. Eine "Aktivierung" der Proben findet somit bei diesem System offenbar nicht statt. Allgemein findet man jedoch, daß wiederum blau gefärbte Produkte auftreten, deren relativer Ti^{3+} - Gehalt etwa zwischen zwei und vier Prozent liegt. Sie zeigen ebenso wie die in Kap.2.2. beschriebenen spontane Reaktion mit Luft, allerdings mit dem Unterschied, daß hier deutlich zwischen einem Spontan-Anteil und einem Langzeit-Anteil unterschieden werden kann. Dazwischen gibt es noch einen mittleren Bereich, in dem das Produkt einen rosenholzfarbenen Farbton annimmt.

Der Ti^{3+}-Gehalt nimmt auch bei vorbehandelten Proben, z.B. $O_2/800°$, mit steigender Reduktionstemperatur zu.

Die bei sehr hohen Temperaturen durchgeführten Reduktionen gaben zwar Produkte mit relativ hohem Ti^{3+}-Anteil, jedoch waren sie so reaktionsträge, daß sie mit Luft/O_2 und Äthylen praktisch keine Reaktionen zeigten. Bei diesen Temperaturen dürfte bereits eine gewisse Verkleinerung der Oberfläche eingetreten sein und ein Teil des Oberflächentitans nicht mehr zugänglich sein. Danach gibt es ein Optimum zwischen Reaktivität der Probe und Ti^{3+}-Gehalt, das bei ca. 600° liegt.

Aus Tabelle 3 auf Seite 31 ist deutlich zu ersehen, daß auch die Sauerstoff-Behandlung bei höheren Temperaturen eine Desaktivierung bedeutet. So ist der Ti^{3+}-Gehalt einer bei 570°/O_2 vorbehandelten und bei 560°/H_2 reduzierten Probe nur ca. 1,9 % während eine nicht vorbehandelte, nur reduzierte Probe 530°/H_2 einen Ti^{3+}-Gehalt von 3,7 % liefert. Auch setzt bei den nicht vorbehandelten Proben die Verfärbung zu blau-grau bereits bei viel tieferen Temperaturen ein als der bei höherer Temperatur vorbehandelten.

Tabelle 4

Thermische Behandlung $TiCl_3/H_2O_2$-dotierter Proben.

a) 3,2 % Ti_{ges}

T [°C]	Verfärbung bei Reduktion mit H_2	Vorbehandlung	Ti^{3+}-Gehalt
200	leicht braun	keine (Ar/100°)	
340	leicht braun	keine (Ar/100°)	
	rein weiß	O_2/800°	
350	leicht grau-braun	O_2/570°	
360	bräunlich-grau	O_2/500°	0,6 %
	grau-blau	keine	
380	grau	O_2/300°	
420	grau-blau	O_2/300°	
440	kräftig grau-blau	O_2/300°	
450	grau	O_2/560°	
460	hellgrau	O_2/570°	
	grau-blau	keine (Ar/100°)	
485	graublau, ins Grünliche spielend	O_2/560°	
500	hellblau	O_2/500° u. O_2/570°	
520	kräftig blau	O_2/300°	
530	dunkelblau	keine	3,7 %
550	dunkelblau	O_2/560°	1,4 %
560	dunkelblau	O_2/570° u. O_2/560°	1,1 % c) 1,87 %
580	grau-blau	O_2/800°	5,6 %
600	dunkelblau	keine (Ar/100°)	
910	dunkel blau-schwarz	keine (Ar/100°)	12,9 % 23,5 % a)

a) nach 20 Min. Digerieren mit Fe^{3+} - Lösung bei 110°C

c) gemessen durch O_2 - Aufnahme

Tabelle 4 Thermische Behandlung $TiCl_3/H_2O_2$-dotierter Proben.

b) 0,8 % Ti

T [°C]	Verfärbung bei Reduktion mit H_2	Vorbehandlung
450	blaß graublau b)	$O_2/550°$ $H_2/560°$ reoxid.
550	" "	
560	blaß graublau	$O_2/550°$
755	kräftig blau	keine
915	tief dunkelblau b)	$O_2/550°$ $H_2/560°$ reoxid.

b) nach vorhergehender Reoxidation

Tab.3 Reaktionen an $TiCl_3$ /H_2O_2-dotierten Proben

Herstellungsbedingungen										
Vorbehandlung		500°/O_2	300°/O_2		560°/O_2	560°/O_2	80 °/O_2	550°/O_2; 560°/H_2 ; 25°/O_2	100°/Ar	560°/H_2 a)
Reduktion mit H_2		360°	520°	530°	550°	560°	580°	915° b)	910°	560°
Luft oder Sauerstoff bei 25° C		bräunlich (spontan); weiß (24 h)	blaß-grau mit grünl. Schimmer	rosenholzfarben; weiß (über Nacht)	hellblaugrau (spontan) violettbräunlich (5'); schwach gelblich (2 h); rein weiß (mehrere Tage)		grau; rosenholzfarben; weißlich			hellbeige
Äthylen bei 25° C und 1000 Torr	bei Einwirkung von Tageslicht	weißer Überzug (20 h)	Äthylenaufnahme über 118 h gemessen (s. graph. Darstellg.) hellblau m. weißlichem Überzug	nach 1 1/2 h deutlich heller; nach 3 h noch heller (grau-blau)		weißlicher Anflug (spontan)	weißlicher Überzug (Lichteinwirkung); im Innern grau-blau			
	im Dunkeln		etwas weißlich							
1. Äthylen bei 25° C und 1000 Torr			weiß	Entfärbung						
2. Luft bei 25° C				weiß						
3. Äthylen bei 25° C und 1000 Torr			hellblau (wie reduz. Probe + C_2H_4)							
2. Luft bei 25° C										
3. Vakuum, h . v										

a) 0,82 % Ti-Ges.

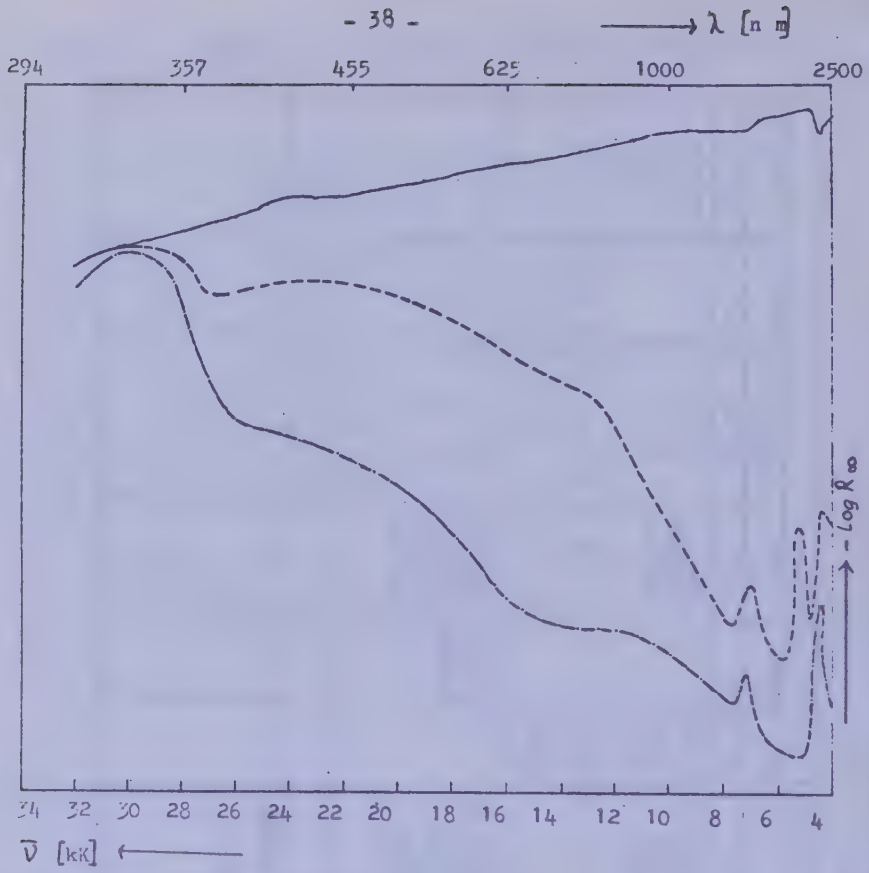


Abb.16: Reflexspektren einer mit $TiCl_3/H_2O_2$ dotierten, unter verschiedenen Bedingungen behandelten Probe.

———— reduziert mit H_2/910 °C

- - - - - - erhitzt unter O_2/560°, anschl. reduziert mit H_2/560°, danach an Luft/20 °C partiell reoxydiert

—.—.—.— wie vorhergehende Kurve, jedoch statt mit Luft mit O_2/20 °C reoxydiert

Außer der OZ (Ti^{3+}-Gehalt) und der Farbänderung beim Erhitzen wurde noch das Reaktionsvermögen gegenüber Äthylen untersucht. Die Polymerisation wurde im bei Zimmertemperatur und ca. 1000 Torr durchgeführt. Von allen untersuchten Proben zeigte die bei $915^{o}/H_2$ reduzierte keine Reaktion, ebenfalls nahmen reoxydierte Proben kein Äthylen auf. Die bis $580^{o}/H_2$ reduzierten Proben reagierten deutlich sichtbar, indem sich die blauen Körner der Probe weiß überzogen. Auch eine nur schwach anreduzierte Probe (0,6%Ti^{3+}) polymerisierte Äthylen. Dabei war bei allen diesen Polymerosationsversuchen ein erheblicher Unterschied zwischen Dunkel- und Hellpolymerisation zu beobachten: bei Einwirkung von Sonnenlicht ist die Aufnahme von Äthylen bei sonst gleichen Bedingungen bedeutend höher. Die gefundene Abhängigkeit ist in Tabelle 5 und den Graphiken auf Seite 40 u. 41 dargestellt.

Tabelle 5 Äthylenaufnahme einer reduzierten (blauen) Probe am Tageslicht.

$\sum\Delta$ t [h]	15	22,5	37,5	44,5	62	66	109	118
$\sum\Delta$ Gewicht [mg]	46	93	155	220	307	431	654	733

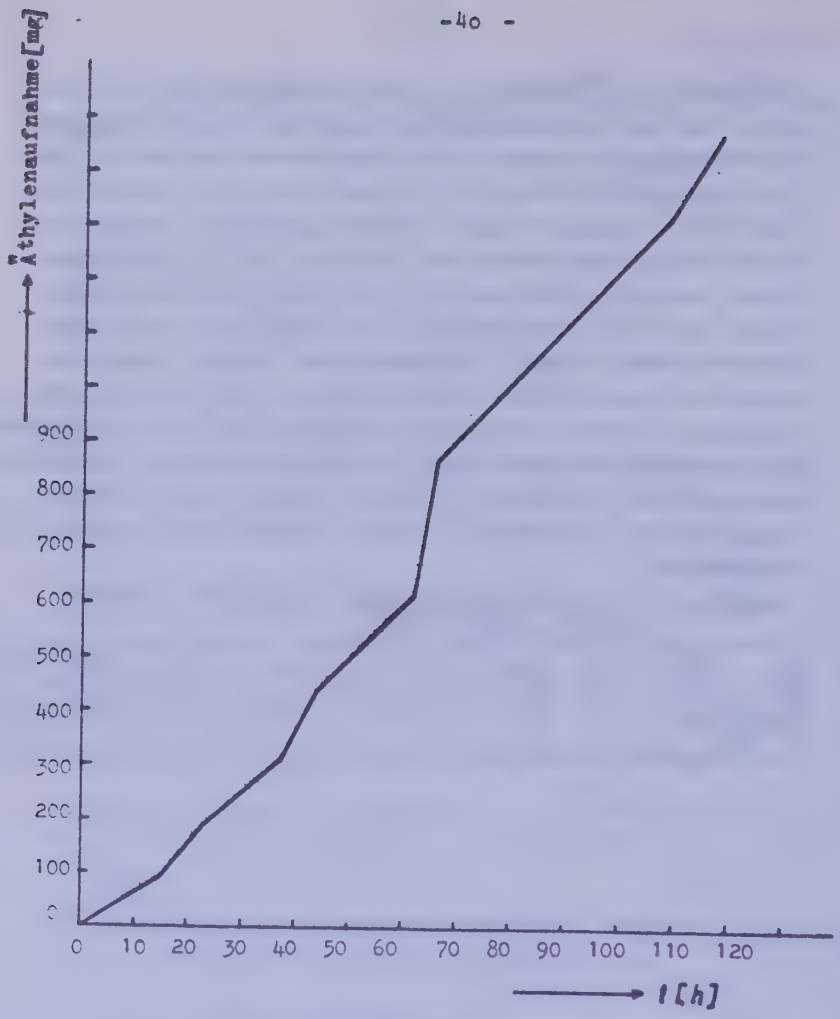


Abb.17 Polymerisationstest an $TiCl_3/H_2O_2$-dotiertem Silicagel über 118 h bei 20 °C und 1000 Torr.

Tabelle 6 Äthylenaufnahme einer reduzierten (blauen) Probe, 1. Schritt im Dunkeln, Weiterpolymerisation bei Tageslicht.

t [h]	39	44,5	63,5	111,5	133
Gewicht [mg]	25,1	82,1	127,7	178,8	211,2

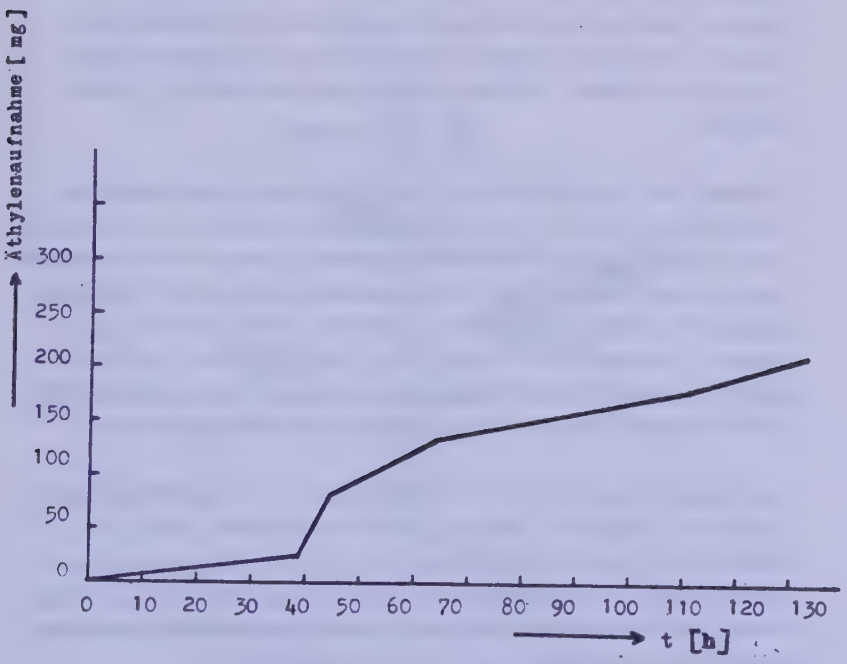


Abb.18 Polymerisationstest an $TiCl_3/H_2O_2$-dotiertem Silicagel über 133 h bei 20 °C und 1000 Torr.

Die ursprünglich blauen Probenkörner werden hellblau (wegen des umhüllenden Polyäthylenmantels). Ihre Luftempfindlichkeit bleibt erhalten; eine Probe, die 118 h lang Äthylen aufgenommen hatte, reagierte noch spontan mit Luft zu weiß. Danach nahm sie unter sonst gleichen Bedingungen kein Äthylen mehr auf. Eine mit H_2O-Dampf beladene blaue Probe zeigte keine Aufnahme von Äthylen; hier war offenbar eine Blockierung der polymerisationsaktiven Zentren eingetreten. Eine Wärmeentwicklung bei der Umsetzung mit Äthylen wurde nicht festgestellt. Ein weiterer interessanter Effekt zeigt sich bei der Belichtung reduzierter und nach Anpolymerisierung reoxydierter Proben: unter der Wirkung des Tageslichtes verfärbten sich diese Proben unter Vakuum oder Argon wieder blau und erreichten ihre ursprüngliche Farbe vor der Reoxydation. Diese Reaktion verlief bei diffusem Tageslicht, allerdings sehr langsam und dauerte mehrere Wochen. Das so gebildete blaue Produkt war ebenso luftempfindlich wie die unter H_2 reduzierten.

Offenbar hat also durch die Lichteinwirkung eine Reduktion des Titans zu einer Oxydationsstufe < 4 stattgefunden. Da diese Reaktion nicht nur an anpolymerisierten, reoxydierten sondern auch an nur reoxydierten Proben auftritt, ist eine Teilnahme organischer Reste als Reduktionsmittel nicht generell anzunehmen. Vielmehr tritt vermutlich - genau wie bei der Reduktion - Leerstellenbildung ein, indem aus dem zweidimensionalen "Gitter" ein Sauerstoffatom herausgeschlagen wird.

Die bisher erreichten Ti^{3+}-Gehalte auf der Oberfläche waren trotz der intensiven Färbung der Produkte sehr gering. Behandelt man jedoch in gleicher Weise reines TiO_2, indem man es bei $560^\circ/O_2$ vorbehandelt und mit H_2 bei 570° reduziert, so tritt nur eine leichte Verfärbung nach hellgrau mit leichtem bläulichem Stich ein.

Demzufolge stellt das Ti-dotierte Silikagel ein wesentlich leichter reduzierbares System als das TiO_2 dar: Nach Literaturangaben [17] setzt die Reduktion von TiO_2 unter Wasserstoff erst bei ca. 950° C ein.

Um den Verdacht auf mögliche reduzierte Titanspezies, die bei der Titration mit Fe^{3+}/Ce^{4+} nicht erfaßt werden, auszuschließen, wurde die O_2-Aufnahme auch gravimetrisch verfolgt. Dabei zeigte sich, daß eine gemäß Titration 1,87 % Ti^{3+} enthaltende Probe bei Zugrundelegung der Reaktion einen Wert von nur 1,1 % Ti^{3+} ergab; d.h. also, daß Sauerstoff bei Zimmertemperatur das erzeugte Ti^{3+} nicht quantitativ reoxydiert. (Auf Grund der ESR-Spektren muß angenommen werden, daß außerdem bei der Reoxidation auch O_2^- gebildet wird; damit erniedrigt sich der "Reoxydations"-Wert für Ti^{3+} zusätzlich).

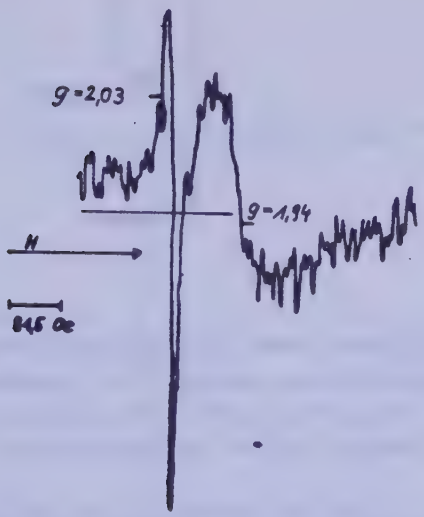


Abb.19 ESR-Signal einer $TiCl_3/H_2O_2$-dotierten, bei 800 °C/O_2 vorbehandelten und bei 580 °C/H_2 reduzierten Probe, bei 20 °C aufgenommen; Modulation 3,15 Oe, Verstärkung 50.

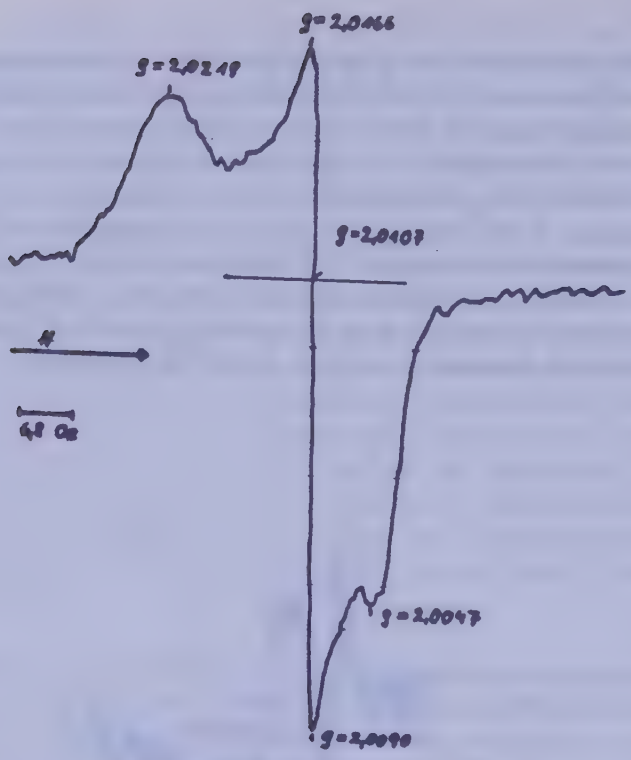


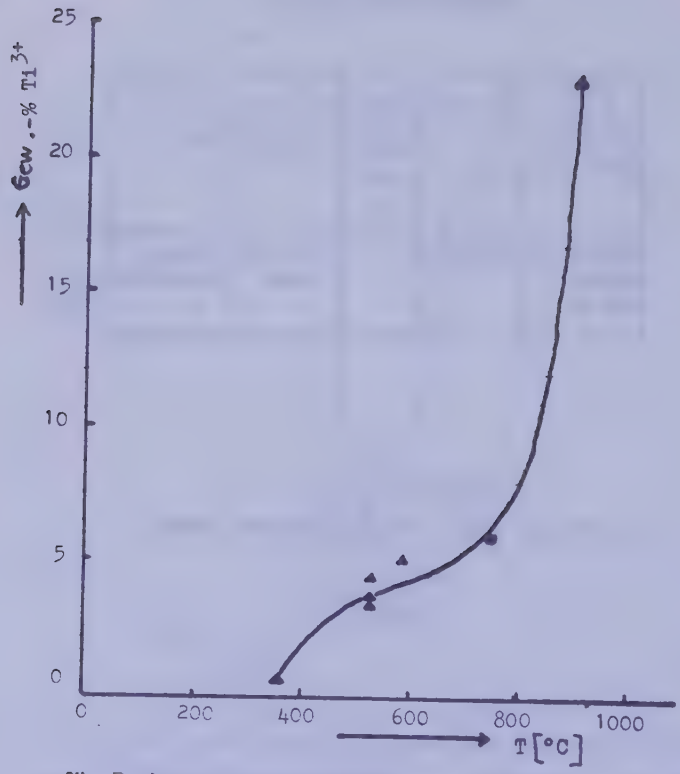
Abb.20 ESR-Signal einer $TiCl_3/H_2O_2$-dotierten, bei 800 $^{o}C/O_2$ vorbehandelten, bei 580 $^{o}C/H_2$ reduzierten und bei 20 $^{o}C/O_2$ reoxydierten Probe; aufgenommen bei 20 ^{o}C, Modulation 3,15 Oe, Verstärkung 6,3.

Abbildung 21 gibt eine Darstellung der Abhängigkeit des titrierten Ti^{3+}-Gehaltes von der Reduktionstemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Produkte nimmt für steigende Reduktionstemperaturen ab. Während bis 550 $^{o}C/H_2$ reduzierte Proben spontan mit O_2 reagieren, dauert die Umsetzung der bei 750$^{o}C/H_2$ reduzierten Proben mehrere Tage und ist bei 910 $^{o}C/H_2$ reduzierten Proben nicht mehr feststellbar.

Tabelle 7 Abhängigkeit des titrierten Ti^{3+}-Gehaltes von der Reduktionstemperatur, gemessen an 2,9 Gew.-% Ti enthaltenden Proben.

T [°C]	360	530	755	910
Gew.-% Ti^{3+}	0,6	3,3; 3,6; 4,3	5,88[a)]	23,5
Reaktionsdauer mit O_2	spontan		ca. 10 Tage	keine Reaktion

a) bei 0,8 Gew.-% Ti enthaltender Probe



▲ für Proben mit 2,9 % Ti-Ges.
■ " " " 0,8 % " "

Abb. 21 Abhängigkeit des titrierten Ti^{3+}/Ti -Gehaltes $TiCl_3/H_2O_2$ dotierter Proben von der Temperatur beim Erhitzen unter Argon.

2.4. Dotierung mit $TiCl_3$ in verdünnter wäßriger HCl unter Argon

Da auf dem Wege der Dotierung mit Ti(IV)-Verbindungen im wäßrigen System bei reaktionsfähigen Produkten offenbar kein höherer Ti^{3+}-Gehalt als ca. 3,5 % zu erhalten war, sollte auf anderem Wege versucht werden, eine kleinere OZ (Oxidationszahl) zu erreichen. Zwar hatte der vorhergehende Versuch gezeigt, daß zwischen dem Polymerisationsvermögen einer nur 0,6 % Ti^{3+} und dem einer 3,7 % Ti enthaltenden Probe kein signifikanter Unterschied zu beobachten war, doch schien ein Zusammenhang zwischen OZ (Ti^{3+}-Gehalt) und Aktivität im Temperaturbereich $\leq 600^{\circ}C$ durchaus denkbar.

Durch andere Arbeiten [16] war beim Chromsystem inzwischen gezeigt worden, daß das Konzept des unterkoordinierten Oberflächenmetalls als katalytisch aktives Zentrum noch modifiziert werden mußte. So schien es sinnvoll, Dotierungen mit $TiCl_3$ unter Schutzgas vorzunehmen und die Oberflächenverbindung in inerter Atmosphäre darzustellen.

2.4.1. Herstellung der Proben

Das gereinigte und zur Entfernung von O_2-Spuren unter Argon ausgeheizte Silikagel wurde mit einer berechneten Menge $TiCl_3$-Lösung in verdünnter wäßriger Salzsäure übergossen, digeriert und das überschüssige Lösungsmittel bei gleichmäßiger Erwärmung und Durchmischung abgedampft. Dabei stieg die Temperatur bis ca. $78^{\circ}C$. Es wurde bis zur Streufähigkeit getrocknet und ein blaß rosa-violettes Produkt erhalten, dessen Ti^{3+}-Gehalt dem der eingesetzten Menge entsprach. Auf diese Weise wurden Proben mit Ti^{3+}-Gehalten von 1,0 %; 2,3 %; und 3,7 % hergestellt. Die so erhaltenen Produkte reagierten mit Sauerstoff nur sehr träge. Eine spontane Veränderung war bei Zimmertemperatur auch unter reinem O_2 nicht feststellbar; erst nach ca. 15 h hatte sich die Probe zu einem schwach gelblichen Produkt verfärbt.

Das magnetische Verhalten des rosa-violetten Produktes ist sehr auffällig: es zeigt im ESR-Spektrum ein intensives aufgespaltenes Signal zwischen g = 1,900 und 1,99 bei 93 °K und bei 20° C ein etwa ebenso intensives einfaches Signal bei g = 1,94.

Schon von daher gesehen muß ein anderes Produkt vorliegen als das in den blauen Proben der vorhergehenden Kapitel.

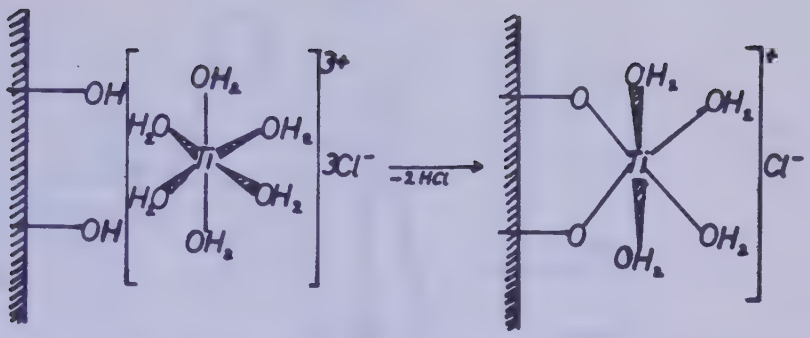
In wäßriger Titan(III)-Chloridlösung ist das Titan von H_2O-Molekülen oktaedrisch umgeben. Diese 6er-Koordination sollte in erster Näherung auch für das primär entstandene rosa-violette Oberflächenprodukt gelten; das Reflexspektrum dieses (nur dotierten und getrockneten) Produktes zeigt jedenfalls die charakteristische $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$-Bande bei 20,3 kK. Da trotzdem bereits bei Raumtemperatur ein intensives Signal auftritt, muß die O_h-Symmetrie des $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$-Komplexes stark verzerrt sein; eine derartige Verzerrung der Struktur würde auch das aufgespaltene Signal bei 93 °K erklären: offenbar ist dem oktaedrischen Ligandenfeld ein Feld niedrigerer Symmetrie überlagert und es treten zwei g-Tensoren auf; bei Raumtemperatur ist davon nur noch eine Signalverbreiterung zu beobachten.

Nach Oxydation zu dem hellgelben Produkt ist weder bei 20 °C noch bei 93 °K ein Signal zu beobachten. Damit läuft die Oxydation des rosa-violetten Produktes offenbar nach

$$2\ Ti^{3+} + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2\ Ti^{4+} + O^{2-}$$

ab, und es wird kein Hyperoxid-Ion gebildet.

Die chemische Umsetzung bei der Dotierung und Trocknung könnte nach dem in Schema 6 angegebenen Weg ablaufen:



Schema 6: Oberflächenreaktion bei der Dotierung mit $TiCl_3$/Ar.

2.4.2. Thermische Behandlung

Die weitere Thermische Behandlung fand unter Argon im Wirbelbettreaktor statt. Während die Substanz bei 120 °C noch ihre rosa-violette Farbe hatte, wenn auch etwas dunkler, war sie bei 130 °C tiefschwarz (2,5 % eingesetztes Ti; war die eingesetzte Ti-Menge geringer (1 %), so war das gebildete Produkt braun). Bei weiterem Erhitzen unter Ar auf ca. 450 °C wird ein blaues Produkt gebildet, dessen Absorptionsspektrum dem der in Kap. 2.1. - 2.3. beschriebenen, auf anderen Wegen hergestellten blauen Produkten sehr ähnlich ist. Je höher die Proben erhitzt werden, desto blasser wird die blaue Farbe, und bei 1 %iger Dotierung wird ab 510 °C nur noch ein weißgraues Produkt erhalten. Mit der Abnahme der Intensität der blauen Bande bei 11,1 kK nimmt auch der Gehalt an Ti^{3+} ab (s. Abb.34).

Auch in den ESR-Spektren zeigen sich beim Erhitzen der Probe signifikante Änderungen; so tritt bei der bis 143 °/Ar erhitzten Probe bereits bei 20 °C ein aufgespaltenes Signal auf, dessen Form bei 93 °K Aufnahmetemperatur nahezu unverändert ist. Bei der 188 °C/Ar-Probe ist - bei 20 °C Aufnahmetemperatur - der Satellit des 143 °/Ar-Signals als Hauptsignal zu sehen, und das frühere Hauptsignal tritt nur noch als Schulter auf, lediglich mit höherer Intensität. Das Erhitzen der Probe auf

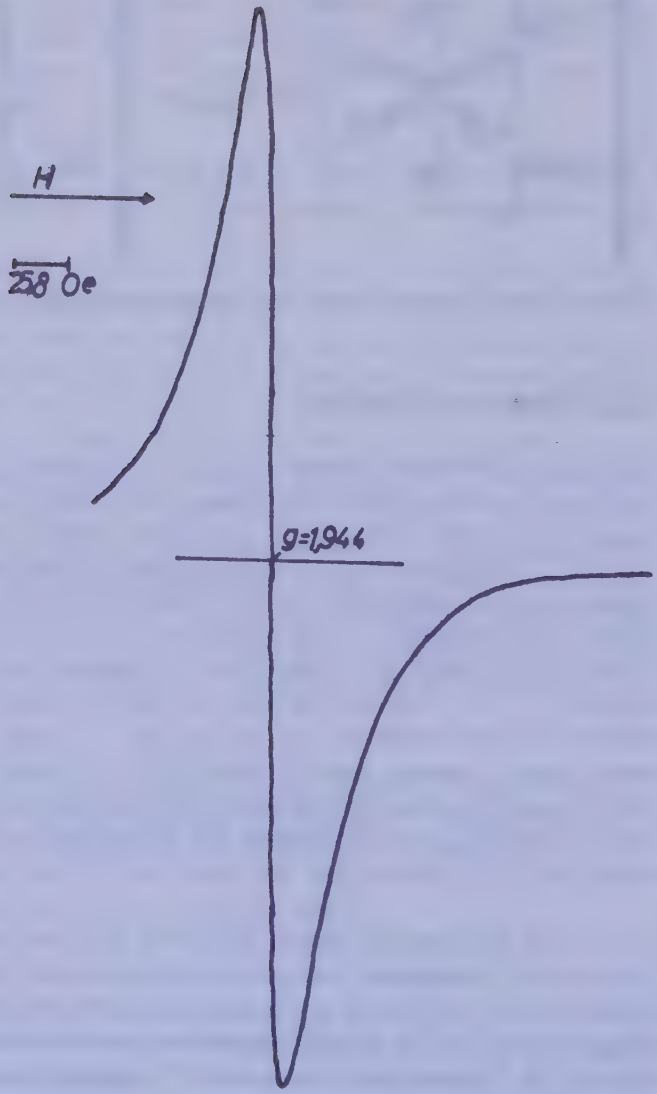


Abb.22 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, bis 77 °C unter Ar erwärmten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 1,6 Oe, Verstärkung 2,0.

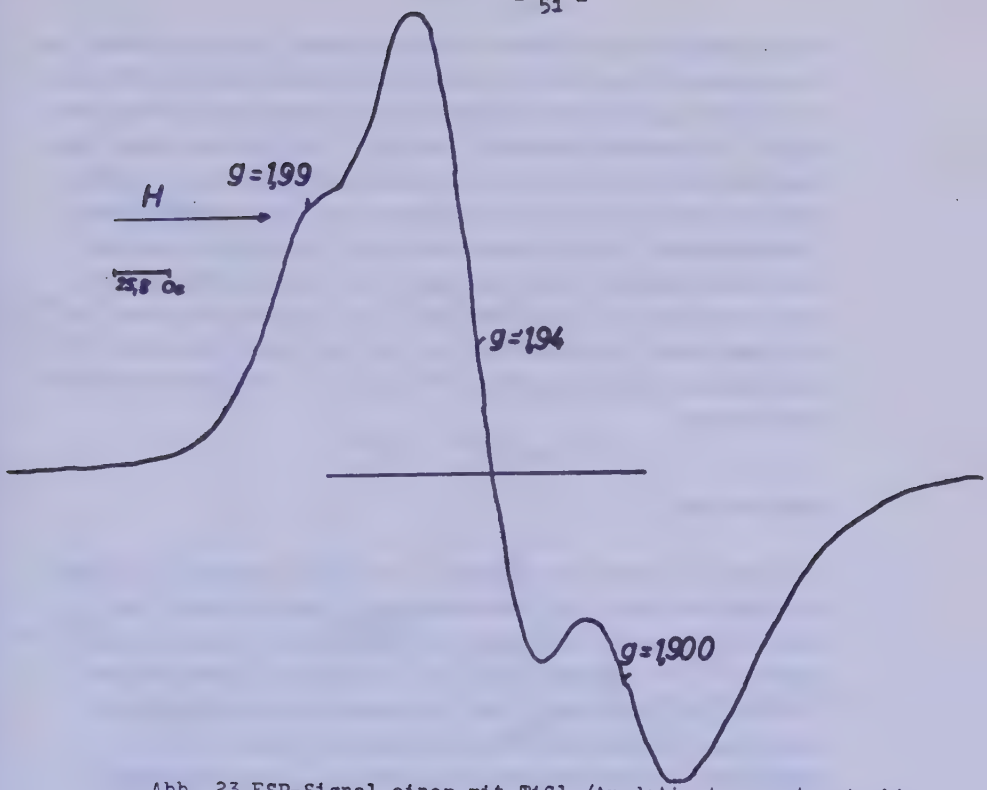


Abb. 23 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 77 °C erwärmten Probe; aufgenommen bei 93 °K, Modulation 0,04 Oe, Verstärkung 2,5.

240 °C bewirkt nach Aussage der ESR-Spektren praktisch keine Veränderung: die Signale der 240 °C/Ar-Probe sind bei 20 °C und 93 °K Aufnahmetemperatur mit den entsprechenden der 188 °C/Ar-Probe praktisch identisch.

Die auf 340 °C/Ar erhitzte Probe zeigt jedoch einen bedeutenden Unterschied: sowohl bei 20 °C als auch bei 93 °K Aufnahmetemperatur tritt nur noch ein einfaches Signal auf, welches jedoch dem Hauptsignal der 143 °C/Ar-Probe entspricht bzw. der Schulter im 188 °C/Ar- und 240 °C/Ar-Signal.

Diese Beobachtungen lassen sich dahingehend interpretieren, daß die anfänglich vorhandene Struktur des rosa-violetten Produktes (77 °C/Ar) im 340 °C/Ar-Produkt noch erhalten ist; jedoch tritt bei 93 °K Aufnahmetemperatur beim 340 °C/Ar-Produkt keine Aufspaltung ein; es ist aber eine erhebliche Asymmetrie des Signals zu beobachten, so daß im wesentlichen die gleiche Oberflächenspezies, nur in etwas geringerer Verzerrung und/oder geringerer Konzentration vorliegen sollte. Das intensive Signal der Proben 188 °C/Ar und 240 °C/Ar, das auch bei der 143 °C/Ar-Probe schon zu beobachten war, ist als stark verzerrte Ti^{3+}-Oberflächenspezies anzusehen, die auf Grund chemischer Reaktionen wie etwa

$$2\ Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + Ti^{2+}$$

verschwindet.

Nach den Reflexspektren besteht Ähnlichkeit zwischen den unter Ar hoch erhitzten $TiCl_3$/Ar-dotierten Proben einerseits und den $TiCl_4$/HCl-bzw. $TiCl_3/H_2O_2$-dotierten, mit H_2/550 °C reduzierten Proben andererseits. Die ESR-Spektren dieser beiden Proben-Typen sind jedoch sehr unterschiedlich, und auch die chemischen Umsetzungen lassen auf das Vorliegen einer abweichenden Oberflächenstruktur schließen. Diese Frage wird später noch ausführlicher erörtert.

Bei den schwächer dotierten, beim Erhitzen >120°C zu den braunen Proben führenden Produkten ist beim Erhitzen unter Ar ebenfalls eine allmähliche Abnahme der Bande bei 20,3 kK zugunsten der bei 11,1 kK festzustellen; auch daraus läßt sich die Annahme einer sukzessiven Umwandlung einer der vorhandenen Oberflächenspezies machen. Allerdings ist die bei 130 °C unter Argon braune bzw. schwarze Farbe noch nicht maximal, sondern die Bandenintensitäten nehmen bei höherer Temperatur noch zu, vor allem im NIR-Bereich: die Probe wird noch schwärzer.

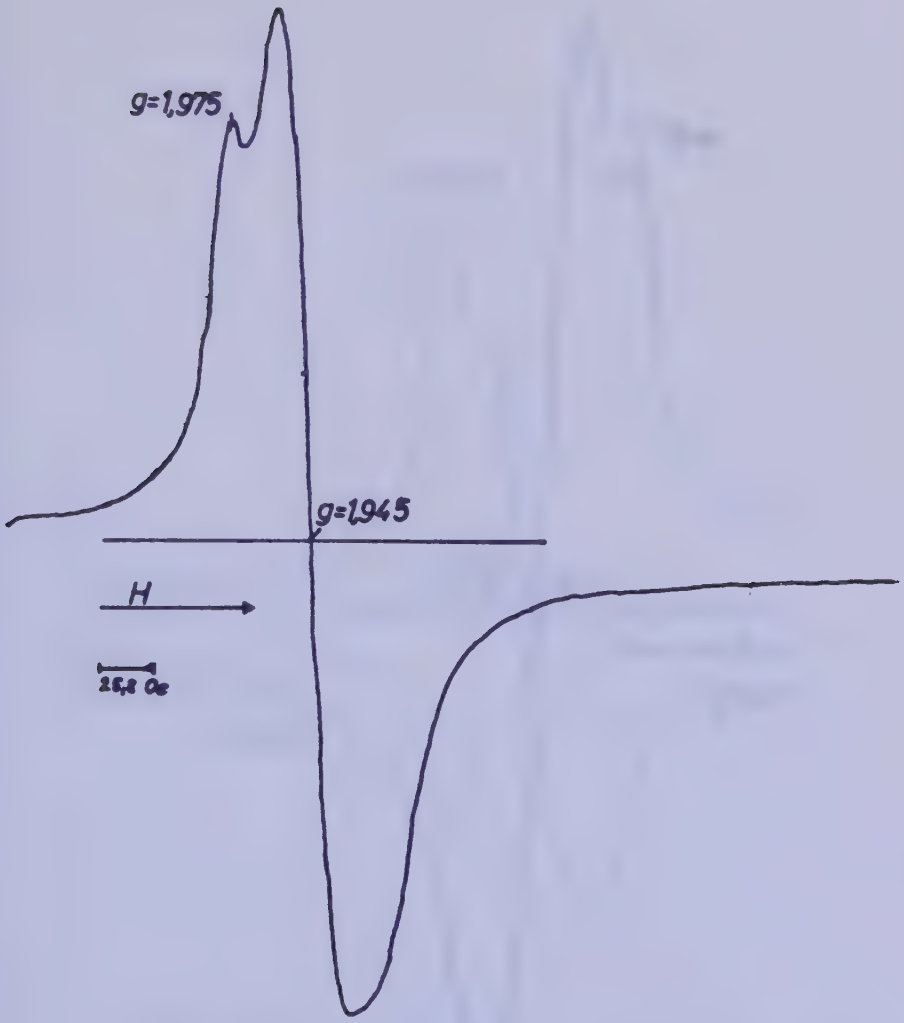


Abb.24 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 143 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 3,15.

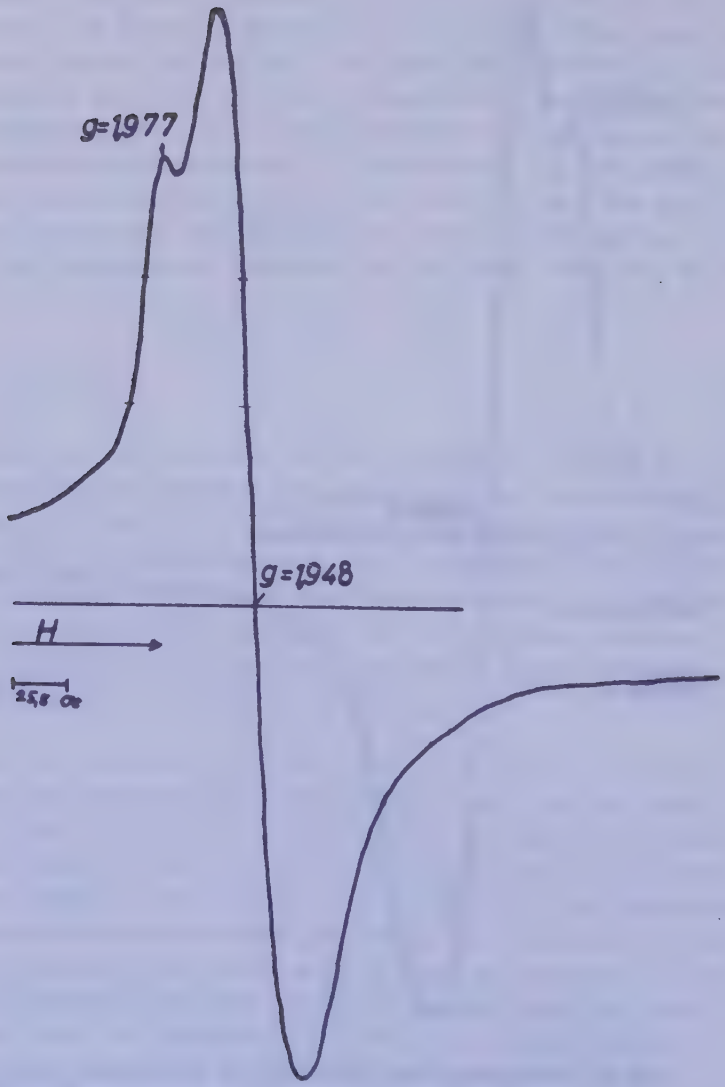


Abb.25 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 143 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 93 °K, Modulation 1,25 Oe, Verstärkung 1,6.

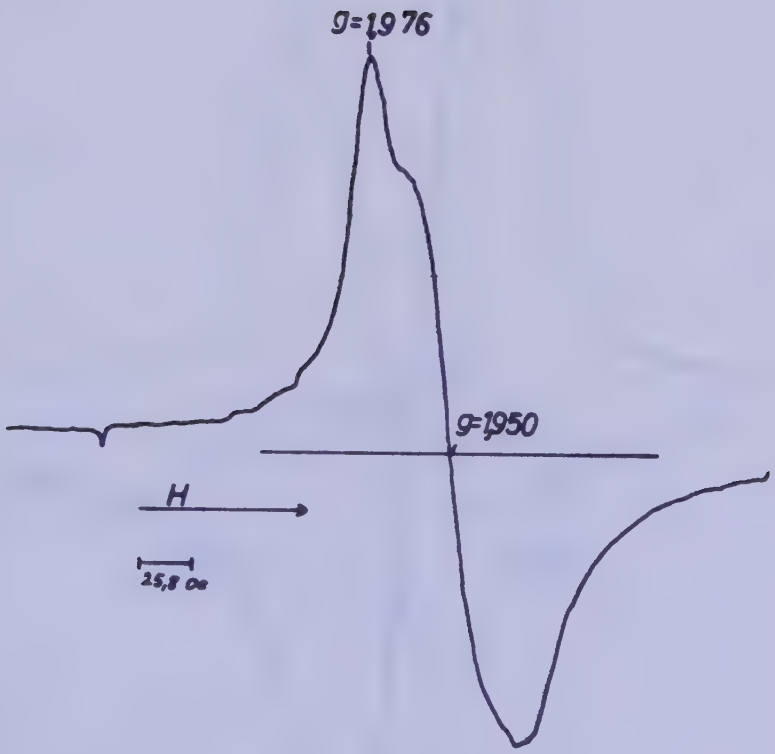


Abb.26 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 188 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 3,15.

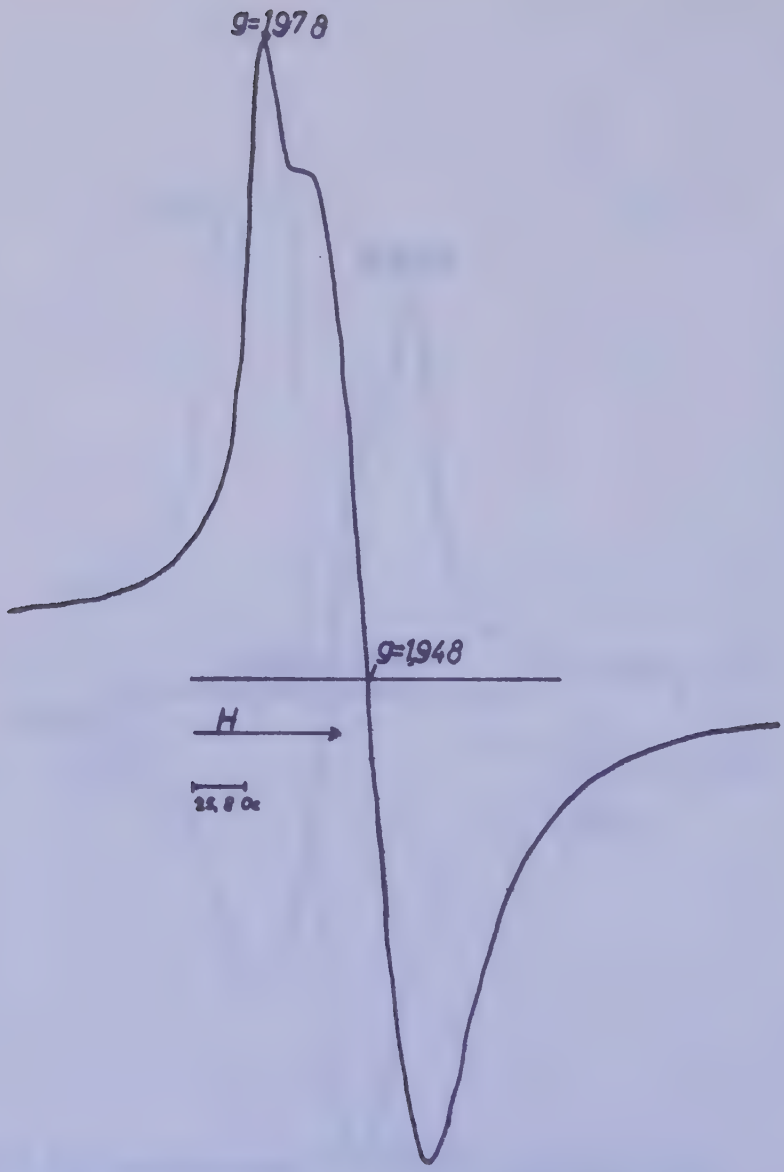


Abb.27 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 188 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 93 °K, Modulation 1,6 Oe, Verstärkung 1,6.

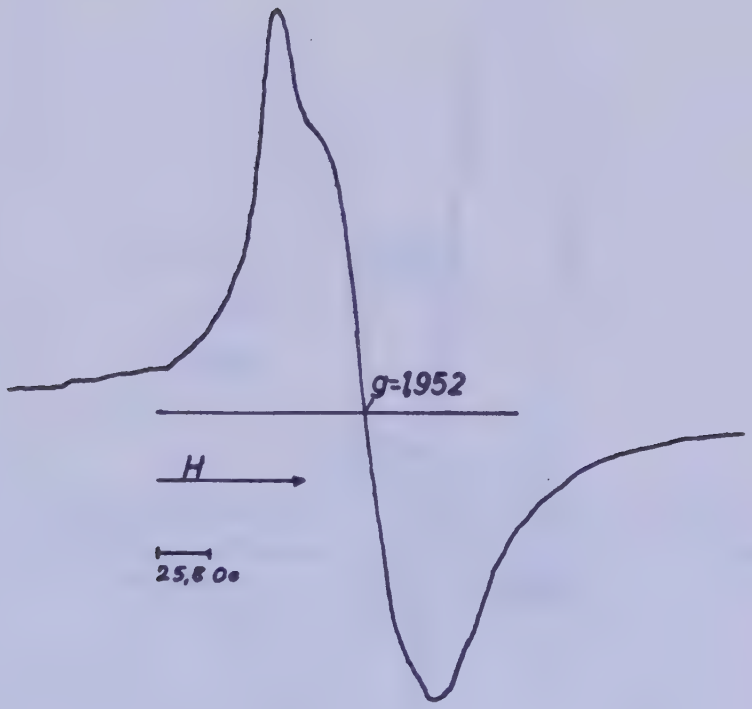


Abb.28 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 240 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 3,15.

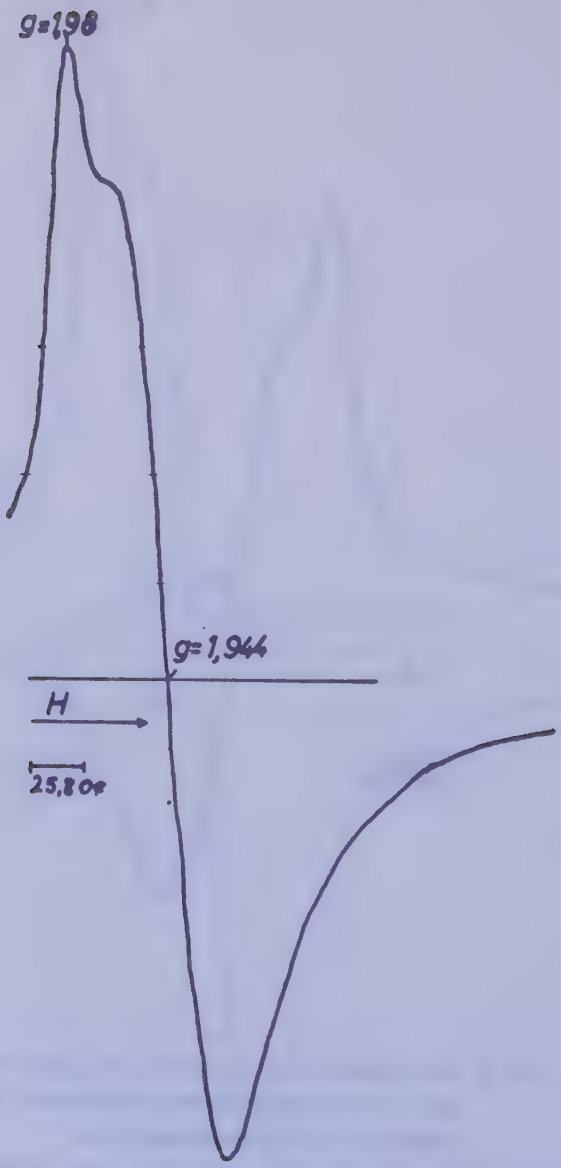


Abb.29 ESR-Signal einer mit $TiCl_4$/Ar dotierten, unter Ar bis 240 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 93 °K, Modulation 1,6 Oe, Verstärkung 1,6.

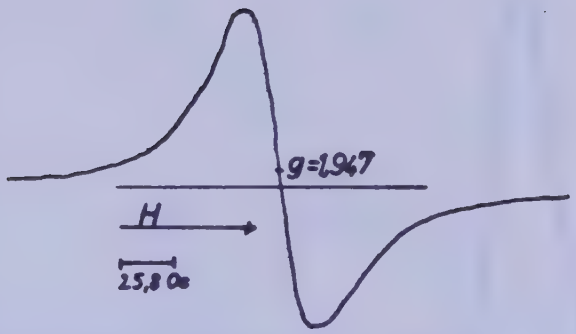


Abb. 30 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 340 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 2,5 Oe, Verstärkung 3,15.

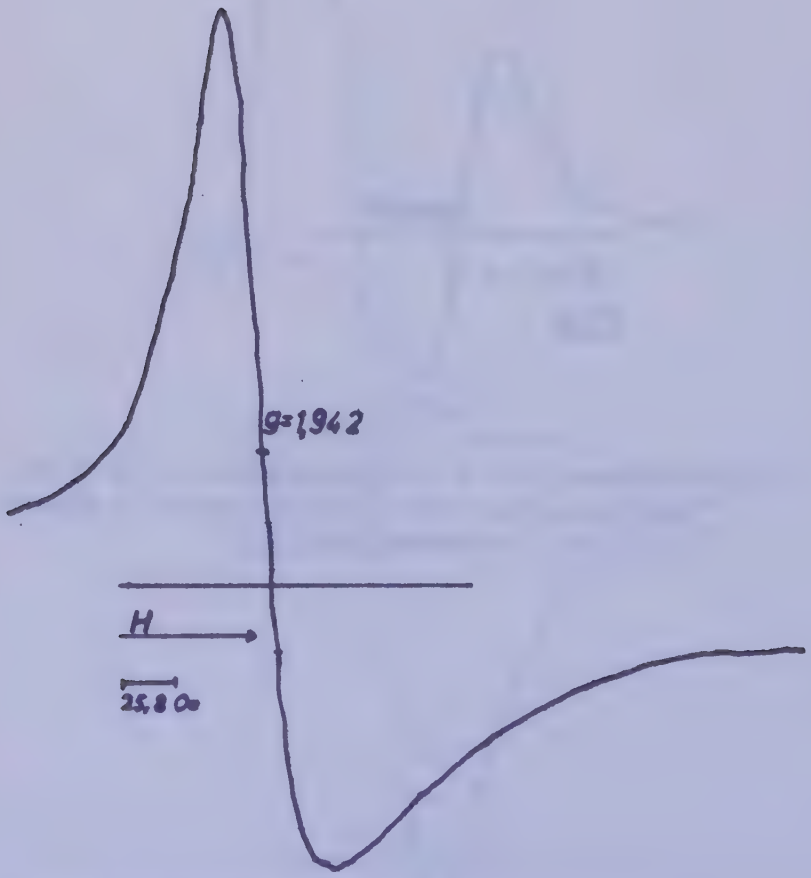


Abb. 31 ESR-Signal einer mit $TiCl_3$/Ar dotierten, unter Ar bis 340 °C erhitzten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 2 Oe, Verstärkung 2,5.

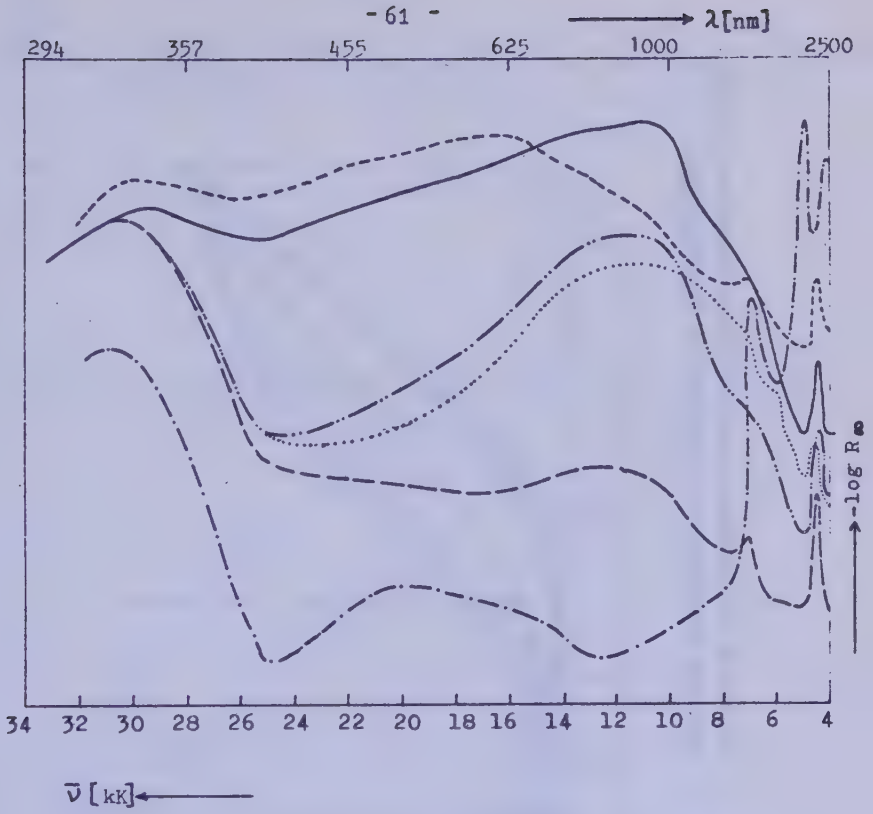


Abb.32 Reflexspektren einer mit $TiCl_3/H_2O/Ar$ dotierten unter verschiedenen Bedingungen thermisch behandelten Probe (Ti-Ges.-Gehalt 1 %).

—·—·—·— unter Ar auf 80 °C erhitzt

– – – – – – – unter Ar auf 210 °C erhitzt

———————— unter Ar auf 310 °C erhitzt

—··—··— unter Ar auf 410 °C erhitzt

— — — — unter Ar auf 510 °C erhitzt

..... unter Ar auf 510 °C erhitzt, anschl. mit H_2/550°C reduziert

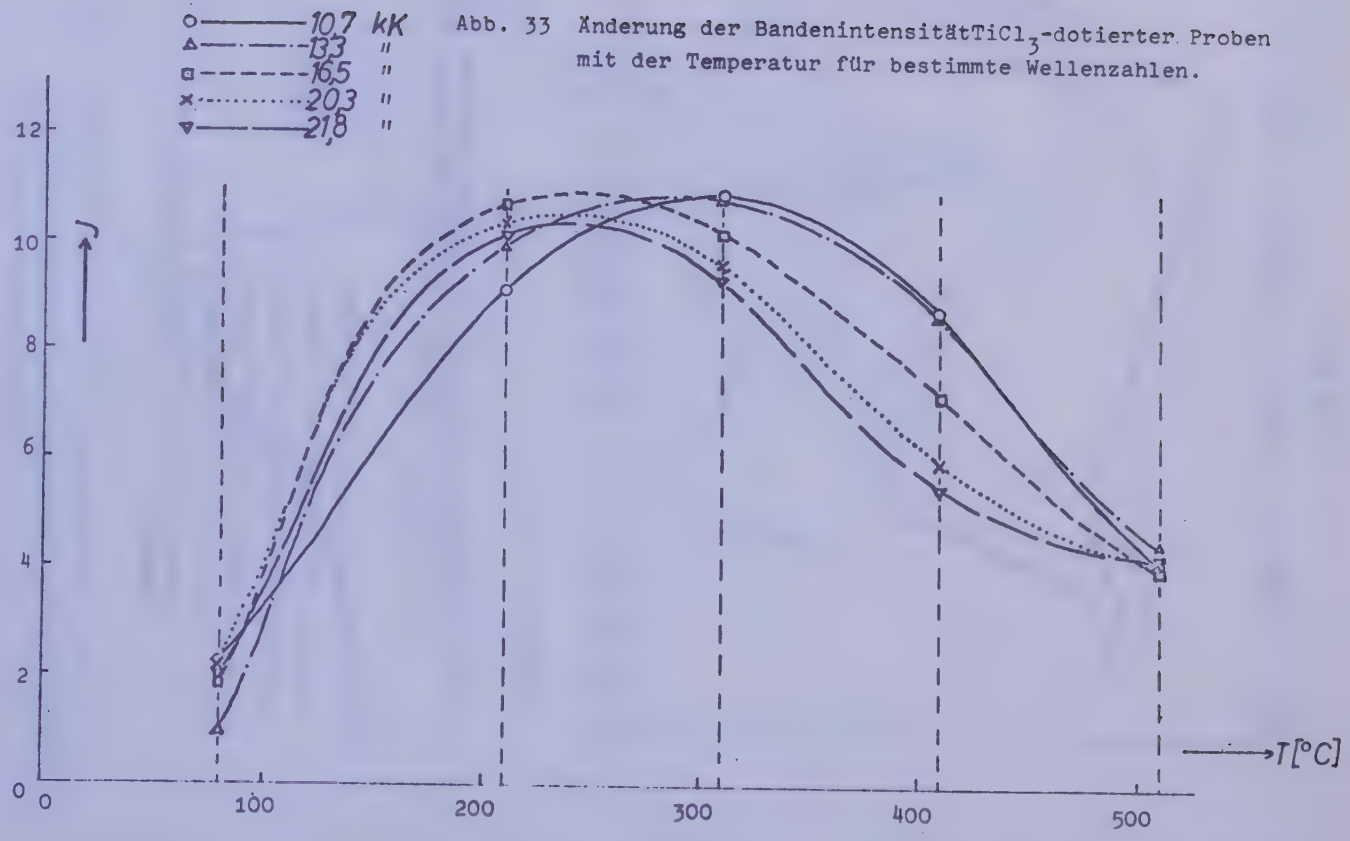


Abb. 33 Änderung der Bandenintensität $TiCl_3$-dotierter Proben mit der Temperatur für bestimmte Wellenzahlen.

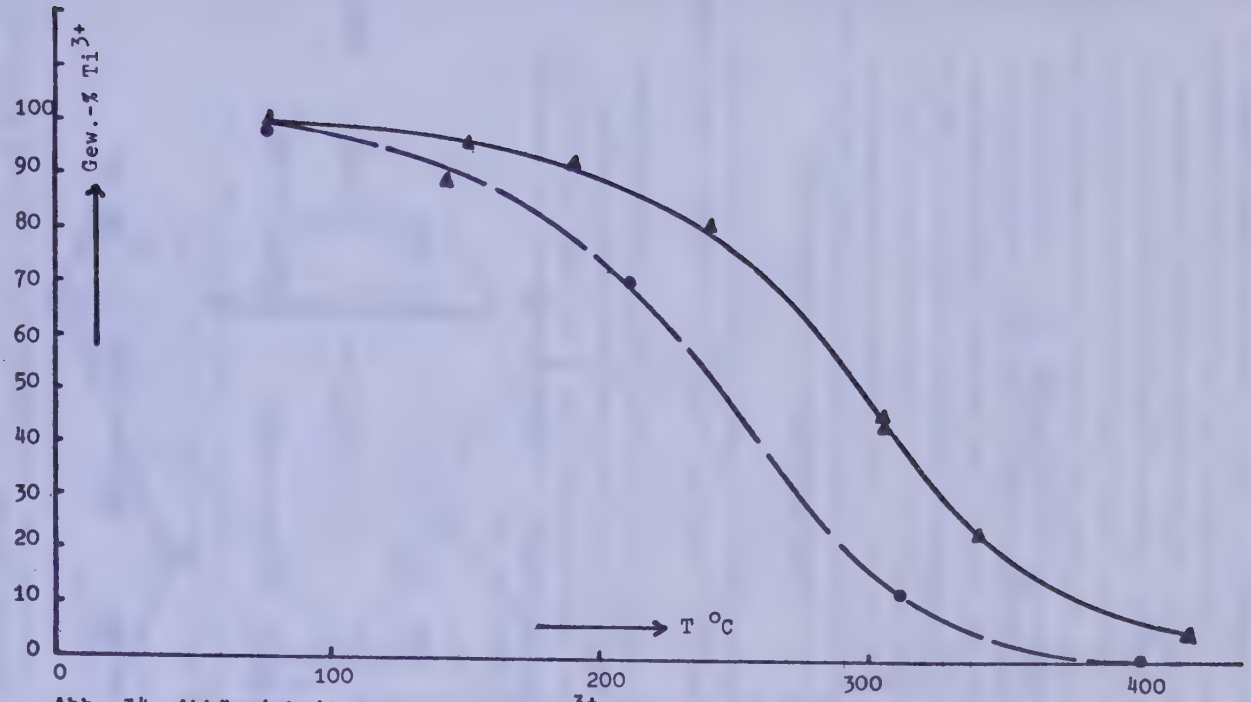


Abb. 34 Abhängigkeit des relativen Ti^{3+}-Gehaltes einer $TiCl_3$/Ar-dotierten Probe von der Temperatur.

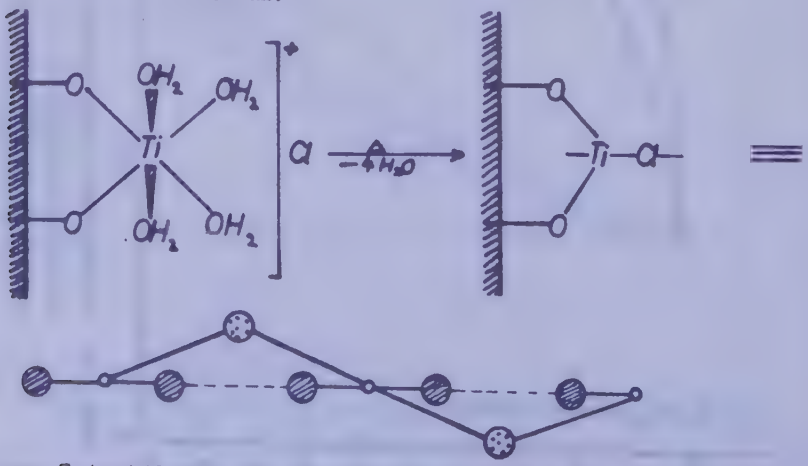
▲ 2,25 % Ti^{3+}-Dotierung

● 1,0 % Ti^{3+}-Dotierung

Trägt man für ausgewählte Wellenzahlen, die man als für bestimmte Oberflächenspezies charakteristisch ansehen kann, in einem Diagramm die Intensität ($- \log R_\infty$) gegen die Temperatur auf, so erhält man eine Kurvenschar, von der jede Kurve das Temperaturverhalten der bei der betreffenden Wellenzahl vorliegenden Oberflächenspezies beschreibt sodaß man Schlüsse auf die auftretenden Substanzen ziehen kann. Es zeigt sich im vorliegenden Fall, daß jede Kurve der Schar ein Maximum durchläuft; dieses Maximum ist als Entstehung einer neuen (absorbierenden) Oberflächenspezies aufzufassen, die mit fortschreitender Erwärmung gebildet wurde und bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet. Mit steigender Wellenzahl verschieben sich die Maxima der Kurven zu niedrigeren Temperaturen (von ca. 310° C bei 10,7 kK zu ca. 235° C bei 21,8 kK), d.h. der Umwandlungsprozeß der Oberflächenstruktur läuft für höherenergetische Absorptionen bei tieferer Temperatur ab (vgl. Abb.33).

Ueber die thermische Bildung der Oberflaechenverbindung lassen sich auf Grund der Messungen folgende Annahmen machen:

Als erster Schritt tritt vermutlich das Koordinationswasser des $\left[Ti\,(OH_2)_6\right]^{3+}$-Ions sowie restliches physisorbiertes Wasser aus. In einem zweiten Schritt nimmt dann das dreiwertige Titan eine verzerrt tetraedrische Struktur mit gewinkelten Ti-Cl-Ti-Ketten an.



Schema 7: Ausbildung von Ti-Cl-Ketten beim Erhitzen $TiCl_3$/Ardotierter Proben.

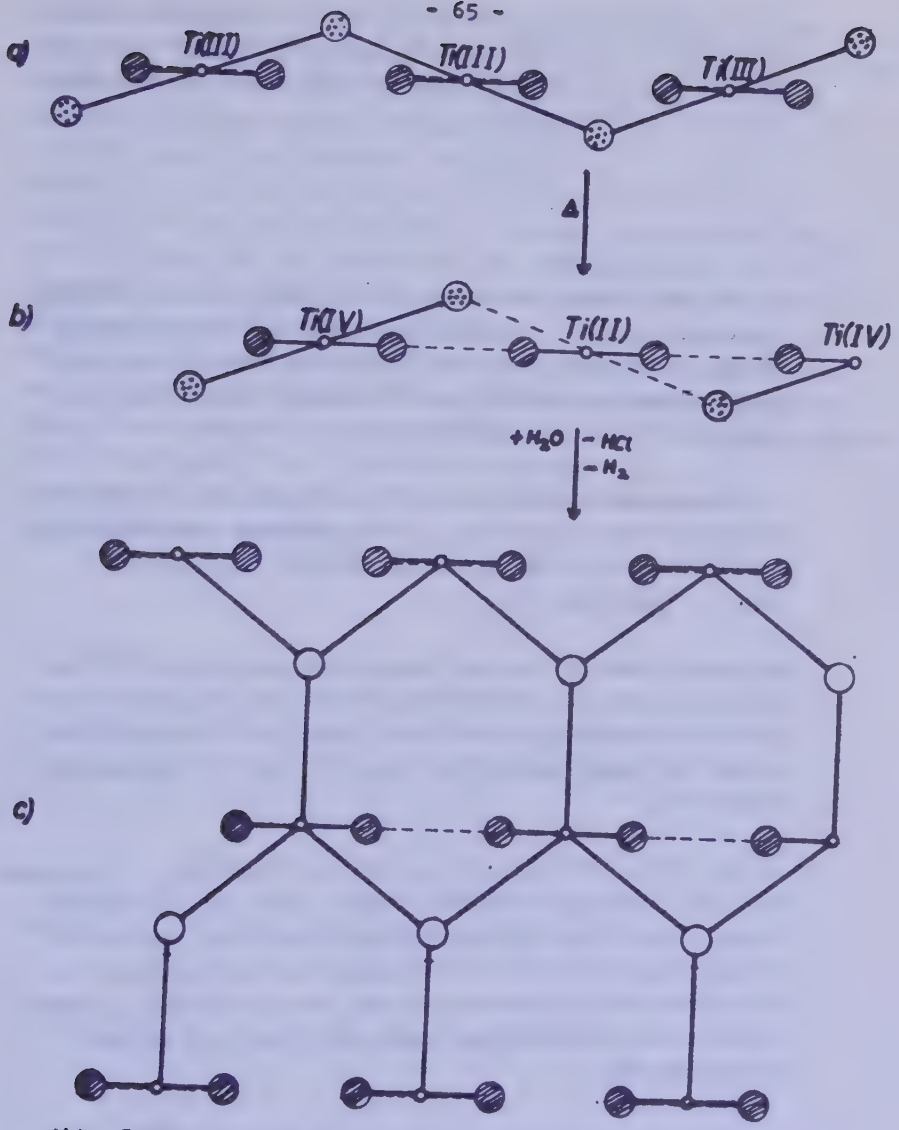


Abb. 35 Umwandlung der Ti(III)-Cl-Ketten $TiCl_3$/Ar-dotierter Proben zur zweidimensional vernetzten Oberflaechenstruktur des Ti(IV).

OH-Gruppe oder an Si gebundenes O-Atom

nur an Ti gebundenes O-Atom

Cl-Atom

Ti-Atom

Die Cl^--Analyse einer unter Argon bis 145°C erhitzten Probe ergab ein Cl: Ti-Verhältnis von 0,71, welches recht gut mit der geforderten Oberflächenstruktur mit einem Cl: Ti-Verhältnis von 1:1 übereinstimmt.

Da bei dem Erhitzen der Proben unter Argon keine oxydierenden Substanzen zutreten konnten, jedoch der Ti^{3+}-Gehalt ständig abnahm, (s.Abb. 34) ist anzunehmen, daß zunächst eine Disproportionierung des Ti^{3+} zu Ti^{4+} und Ti^{2+} stattfindet, wie sie beim $TiCl_3$ ab etwa 450°C eintritt.

Die intermediäre Bildung von Ti^{2+} wird auch dadurch bekräftigt, daß man bei der Zugabe von O_2-freien Lösungen eine Gasentwicklung beobachtet, die bei den eigentlichen "Blauen Proben" nicht zu beobachten war.

Der zweite Schritt wäre die Reaktion des gebildeten Ti^{2+} mit dem Wasser, das bei zunehmendem Erhitzen aus den freien Oberflächen-OH-Gruppen gebildet wird. Dabei wird Wasserstoff entwickelt und somit schließlich alles Ti^{3+} in Ti^{4+} umgewandelt (Abb. 35).

Da bei 3%iger Dotierung ein ca.8-facher Überschuß an OH-Gruppen vorliegt, also pro Ti maximal 4 Mole Wasser geliefert werden können, reicht die austretende Wassermenge aus, um alles Ti^{2+} zu oxydieren und alle Ti-Cl-Bindungen zu hydrolisieren. Damit bilden sich Ti-O-Bindungen aus, und es entstehen 2 dimensionale Ti-O-Schichten des 4-wertigen Titans wie bei den "Blauen Proben."

Da man bei höherem Erhitzen der anfänglich schwarzen Produkte zwar auch zu blauen Produkten mit ähnlichem Aussehen und Reflexspektren aber wesentlich größerer Reaktionsträgheit gelangt, scheint in diesem blauen Produkt eine andere, noch Ti(II) und Ti(III) enthaltende Struktur vorzuliegen.
Betrachtet man die dG/dt-Kurve von Silicagel 7733 und vergleicht mit der Abnahme des Ti^{3+}-Gehaltes entsprechend Abb. 34, so sieht man, daß die Änderungen der Oxydationszahl (des Ti^{3+}-Gehaltes) jeweils etwa der von der Oberfläche zur Verfügung gestellten Wassermenge proportional ist. Diese Abhängigkeit wird von der angebotenen Ti^{2+}-Menge überlagert, so daß unterhalb von 2oo°C auf Grund der erst allmählich einsetzenden Disproportionierungsreaktion ein kleiner Teil Ti^{2+} vorliegt, während bei Temperaturen >4oo°C bereits der größte Teil des Ti^{2+} oxydiert ist und die Kurve oberhalb dieser Temperatur wieder flacher verläuft.

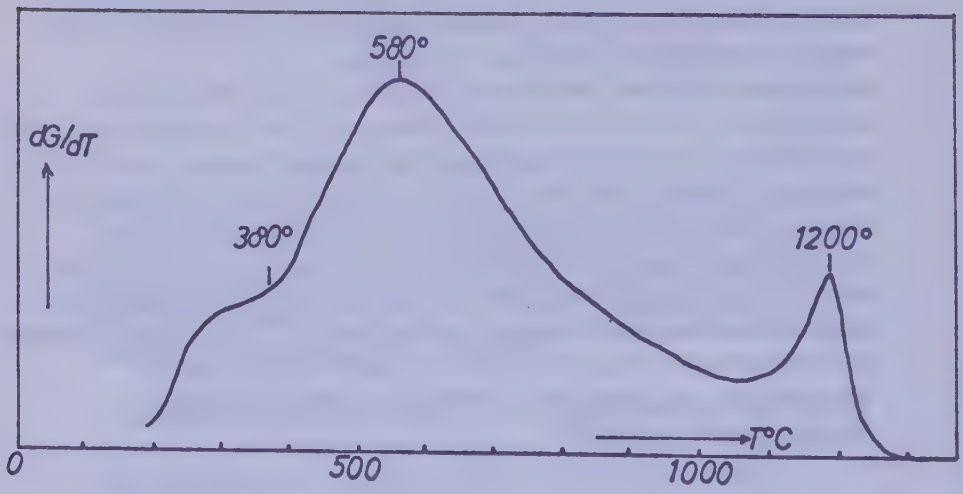


Abb. 36 DTG-Kurve von 7733

Tatsächlich wird bei genügend hoher Temperatur der Katalysator über hellblau schließlich weiß (Titan IV). Die intermediär entstehenden blauen Produkte sind offenbar auf das Auftreten von Strukturen nach Abb. 35a und b in geringer Konzentration zuruchzufuhren.
Wie die Kurve für geringere Dotierung (1 %) zeigt, ist das entstandene Ti^{2+} bereits bei tieferen Temperaturen verbraucht, da hierbei das Verhältnis von H_2O:Ti^{2+} größer ist.

Proben, die nach hohem Erhitzen unter Argon oder nach Reoxydation nur noch Oberflaechen-Ti (IV) enthalten, ließen sich durch Erhitzen im Wirbelbett unter Wasserstoff wieder in die bekannte blaue Form mit Ti^{3+}-Gehalten zwischen zwei und drei Prozent überführen; offenbar bleibt also die Oberflächenstruktur der entsprechenden Ti-Verbindungen erhalten.

2.4.3. Reaktionen an der Oberfläche

Zur Prüfung der Reaktivität wurden Umsetzungen mit O_2 (bzw. Luft) durchgeführt. Während die rosa-violetten Produkte nicht spontan reagierten und erst nach ca. 15 h zu einem blaßgelben Produkt oxydiert worden waren, zeigten die niedrig erhitzten "Schwarzen Proben" spontane Luftempfindlichkeit. So wird das "Schwarze Produkt" (Ar/188°C) zuerst blaß-violett und nach ca. 1 Minute weiß. Die gleiche Probe zeigte gegenüber Äthylen auch innerhalb mehrerer Stunden keine Reaktionsfähigkeit; sie behielt ihre Farbe bei und es trat auch keine Wärmetönung auf.

Tabelle 8

Farbe, Bandenmaxima, Ti^{3+}-Gehalt und Reaktion mit Luft bzw. O_2 für eine 2,25 %ige Dotierung.

T [°C]	Ti^{3+}-Geh.(%)	Bandenmaxima [kK]	Farbe	Reaktion m.Luft/O_2 zu	Bandenmaxima [kK]	Bemerkungen
77	100	19,6	blaß-rosa-violett	hellgelb	25 (Schulter)	
120			dunkler "-"			
130			schwarz			
142	(90,2)		"			1) nach einigen Sek. 2) nach 1-2 Min.
150	97,3	11,0	"	1) blaß-violett 2) weiß		
188	94					
240	82					
305	(44,6) 47,4	11,0		1) blaß-blau 2) weiß		1) (schnell) 2) (langsam)
340	23,6	10,5	blauschwarz	1) blau (4,7 % Ti) 2) blaß-blau-gr.	1) 12,0; 2) 12,4	1) sehr langs. Reakt. 2) 48 h, O_2
418	5,0	11,0				

Das bis 305°C/Ar erhitzte Produkt (ebenfalls schwarz) wird an Luft oder O_2 zuerst blaß-blau und nach ca. 30 min rein weiß. Bei dem auf 340°C/Ar erhitzten Produkt (blauschwarz) trat nur ein ganz allmähliches Verbleichen des schwarzen Farbtons auf, so daß die Substanz schließlich nur noch blau war. Innerhalb von ca. 15 min trat Aufhellung zu hellblau , in ca. 24 h zu weiß auf. Nachfolgende Umsetzung mit Äthylen bei 25°C und 1000 Torr zeigte, daß innerhalb von 16 h kein Äthylen aufgenommen wurde. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über Veränderungen von Farbe bzw. Bandenmaxima in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem Ti^{3+}-Gehalt:

Tabelle 9 Farbe bei verschiedenen Reaktionstemperaturen füreine 3,7 %ige Ti^{3+}-Dotierung bei Erhitzen unter Argon

T [°C]	Farbe
78	rosaviolett
300	schwarzviolett
550	blau-grau
460[a)]	grau-blau
550[a)]	dunkelblau

a) 550 °C bei Ar, anschl. Reduktion mit H_2

Tabelle 1o: Änderung von Farbe, Bandenmaxima und Ti^{3+}-Gehalt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (1 %ige Dotierung)

T [°C]	Ti^{3+}-Gehalt	Farbe	Banden-maxima [kK]	reagiert mit Luft zu
78	1oo	blaß rosa-violett	2o	blaß-gelb
21o	7o,5	braun-violett	16,6	sehr hell
31o	12,4	dunkel stahlblau	11,7	blaß bläulich(spontan) weiß(1 min)
41o		hellblau	11,5	
51o		weißgrau	12,4	
55o		hellblau	11,3	hellgrau-blau (spontan)

Tabelle 11: Farbe, Bandenmaxima und Ti^{3+}-Gehalt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (2,28 %ige Dotierung)

T [°C]	Ti^{3+}-Gehalt	Farbe	Banden-maxima [kK]	reagiert mit Luft zu
77	1oo	blaß rosa-violett	19,6	blaßgelb (ca. 15 min)
13o		dunkelblau inhomogen	16	weiß (spontan)
19o	66	dunkelbraun	12,9	

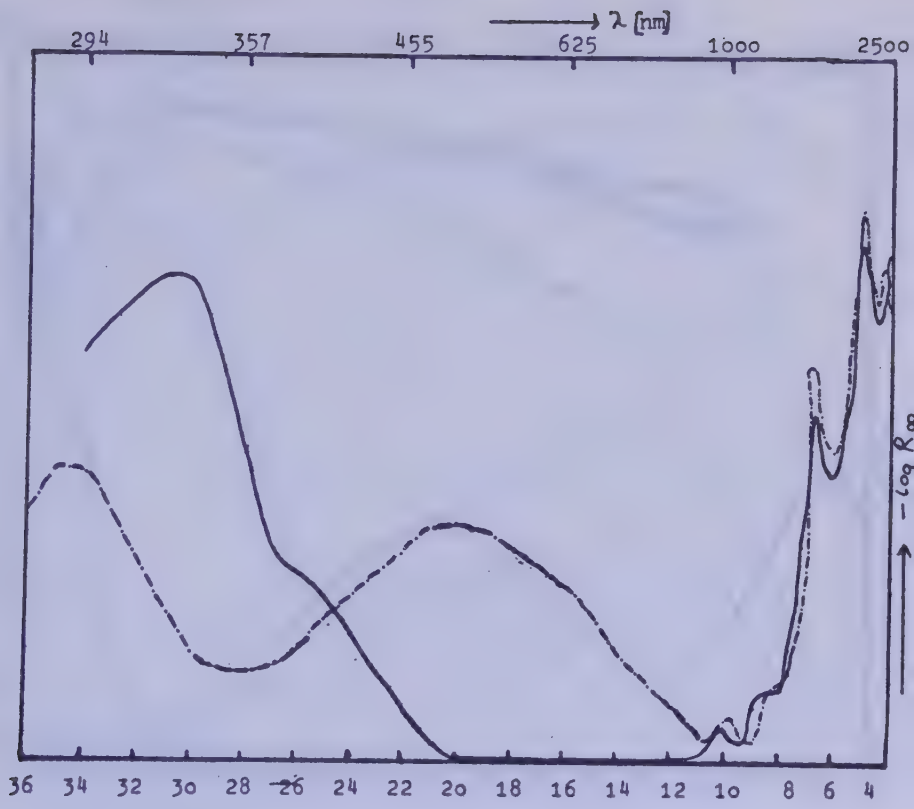


Abb. 37 Reflexspektren einer mit $TiCl_3/H_2O/Ar$ dotierten unter verschiedenen Bedingungen behandelten Probe.

-.-.-.-.-.- erhitzt unter Ar/78 °C (Trocknung),

——————— wie vorhergehende Kurve, anschl. mit O_2/ 20 °C umges.

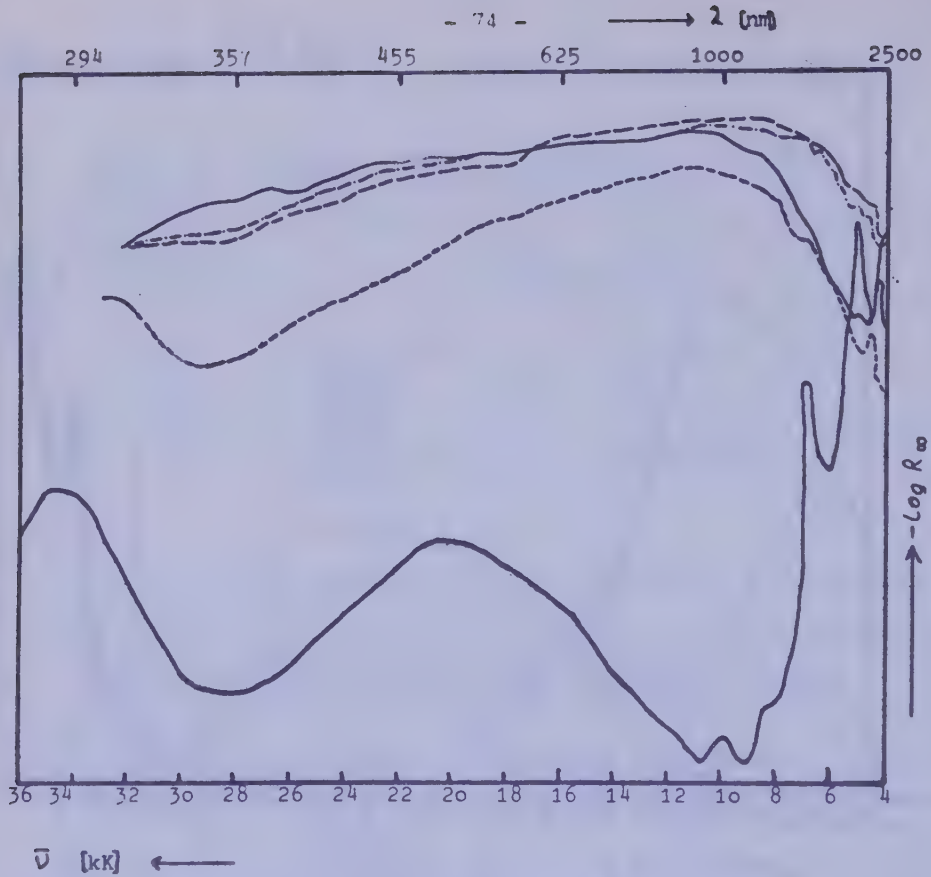


Abb.38 Reflexspektren einer mit $TiCl_3/H_2O$/Ar-dotierten unter Argon bei verschiedenen Temperaturen behandelten Probe (Ti-Ges.-Gehalt 2,25 %)

———— unter Ar auf 77 °C erhitzt

—·—·— unter Ar auf 150 °C erhitzt

—·—·—·— unter Ar auf 305 °C erhitzt

— — — unter Ar auf 340 °C erhitzt

– – – – – unter Ar auf 418 °C erhitzt

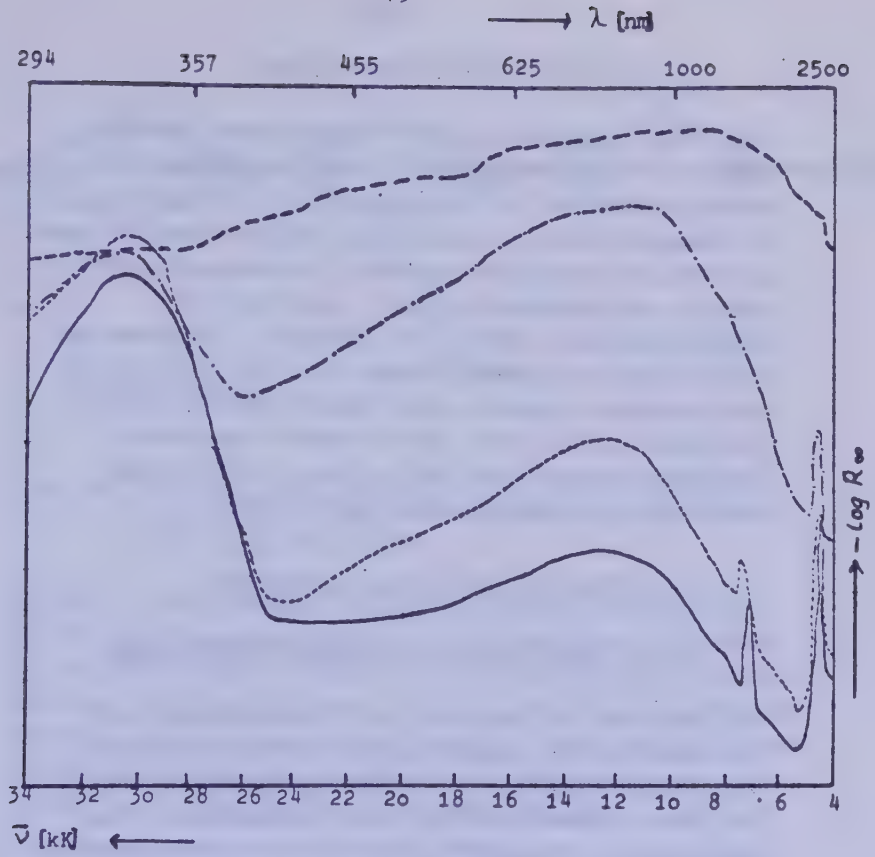


Abb.39 Reflexspektren einer mit $TiCl_4/H_2O/Ar$-dotierten, unter verschiedenen Bedingungen thermisch behandelten Probe

— — — unter Ar auf 340 °C erhitzt

–·–·–·– unter Ar auf 340 °C erhitzt, anschl. mit O_2/20 °C · 24 h umges.

– – – – – unter Ar auf 340 °C erhitzt, anschl. mit O_2/20 °C 48 h umges.

——— unter Ar auf 340 °C erhitzt, anschl. mit O_2/20 °C 72 h umges.

3. Wasserfreie Dotierungsmethoden

Die bisher angewandten Dotierungsmethoden, die in wäßrigem Medium durchgeführt worden waren oder bei denen im Anschluß an die Dotierung eine Behandlung mit Wasser folgte, hatten alle zu einem blauen Produkt geführt, das zwar einen gewissen Prozentsatz an Ti^{3+} enthielt und gegenüber O_2/Luft und Äthylen aktiv war, jedoch keine hohe Kapazität (Aufnahme von Äthylen pro Zeiteinheit) besaß (s. S. 39).
Die Hauptschwierigkeit, eine regenerierbare Ti-Oberflächenverbindung mit einer OZ nahe 3 und hoher Aktivität herzustellen, sollte daher auf dem Wege wasserfreier Dotierung angegangen werden.

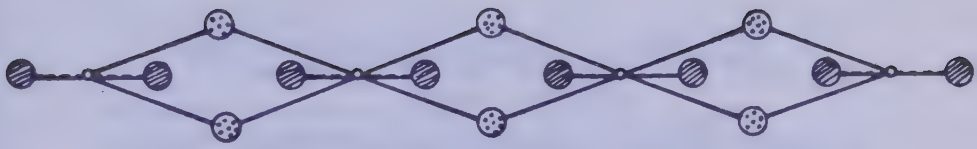
3.1. Dotierung mit $TiCl_4$ in n-Pentan

3.1.1. Herstellung der Oberflächenverbindung

Das Verfahren ist dem unter 2.2. beschriebenen mit Ausnahme der dort angeschlossenen Hydrolyse gleich. Die Lösung von $TiCl_4$ in n-Pentan wurde vom Silicagel unter Wärmeentwicklung sofort aufgesogen. Beim Abziehen des Lösungsmittels wurden 2o °C nicht überschritten. Bereits bei dieser Temperatur trat Abspaltung von HCl auf, so daß also die Oberflächenverbindung zumindest teilweise bereits bei Zimmertemperatur gebildet wird (gemäß Schema4, S.28). Vermutlich bildet sich eine Kettenstruktur aus (Abb.41).

3.1.2. Thermische Behandlung

Beim Erhitzen im Wirbelbettreaktor unter Wasserstoff blieb die Probe bis 5oo °C reinweiß. Bei 58o °C trat ein leichter violetter Schimmer auf und bei 66o °C war die Probe blaß-



an Si gebundene OH-Gruppe oder O-Atom Cl-Atom Ti-Atom

Abb. 4o: Kettenstruktur der bei der Dotierung mit $TiCl_4$/ n-Pentan bzw. $TiCl_4$/ Cyclohexan sich ausbildenden Oberflächenverbindung.

violett. Beim Abkühlen bis 4oo °C nahm der Violetton ab und die Farbe wurde mehr grau. Auch das Aufheizen unter H_2 auf 68o °C ergab nur ein blaßviolettes Produkt, das beim Abkühlen wieder grau wurde. Auch bei der dritten Reduktion derselben Probe (nach vorhergehender Oxydation bei Zimmertemperatur) wurde das gleiche blasse Violettgrau erzielt wie bei der Reduktion der jungfräulichen Probe. (Tab. 12)

3.1.3. Reaktionen

Proben dieser Art sind sauerstoffempfindlich und werden an Luft oder Sauerstoff spontan weiß.

3.2. Dotierung mit $TiCl_4$ in Cyclohexan

Diese Dotierungsmethode ist im vorangehenden Kapitel beschrieben.

Tabelle 12 Reduktion von $TiCl_4$/n-Pentan dotierten Proben.

	T [°C]	Farbe
a) ohne Vorbehandlung	500	reinweiß
	580	ganz leicht violett
	660	blaßviolett
b) nach Vorbehandlung mit Ar	650	leicht grau
	680	blaßviolett in der Kälte grau
c) nach Reoxydation O_2/20 °C und Vorbehandlung mit Ar/400 °C	650	blaß violettgrau

3.2.1. Herstellen der Oberflächenverbindung

$TiCl_4$ wird in absolut trockenem, unter Argon destilliertem Cyclohexan gelöst und das Silicagel mit der gelblichen Lösung übergossen. Die überstehende Lösung ist nahezu $TiCl_4$-frei. Beim Trocknen in Ar-Strom unter Aufheizen (Wirbelbett) färbt sich das Produkt bräunlich. Bei der Bildung der Oberflächenverbindung läuft vermutlich die gleiche Reaktion ab wie bei der Umsetzung von $TiCl_4$ in n-Pentan, so daß unter Ausbildung von Ti-O-Si-Bindungen HCl abgespalten wird.

3.2.2. Thermische Behandlung und Reaktionen

Beim Erhitzen der so hergestellten Probe unter H_2 auf 350 °C bleibt die bräunliche Farbe erhalten; dieses Produkt zeigt auch keine sichtbare Reaktion mit O_2. Erneutes Aufheizen unter H_2 auf 560 °C ergibt keine Farbveränderung. Dieses Verhalten stimmt etwa mit dem der $TiCl_4$/n-Pentan dotierten Proben überein, bei denen unterhalb 580 °C auch noch keine Reduktion zu beobachten war. Durchfeuchtet man dieses Produkt nach dem Abkühlen mit Wasser, trocknet unter Argon und heizt anschließend unter H_2 auf 500 °C auf, so verfärbt sich die Probe nach kräftig grau-blau. Das bis 550 °C erhitzte Produkt ist kräftig blau, enthält jedoch einen Anteil heller Partikel. Mit O_2 bzw. Luft tritt bei 25 °C eine spontane Verfärbung nach hellgrau ein.
Nach Ausweis der UV/VIS-und ESR-Spektren sowie seines chemischen Verhaltens ist das auf diesem Wege erhaltene blaue Produkt mit dem durch nur wäßrige Dotierung erhaltenem "Blauen Produkt " identisch. Die Inhomogenität ist auf noch unvollständige Hydrolyse zurückzuführen. Die Hydrolyse kann man sich gemäß Abb. 41 veranschaulichen.

Damit gelangt man wieder zu den Ti-O-Ti-vernetzten Oberflächenstruktur, die ja auch als Oberflächenverbindung bei wäßriger Dotierung und $TiCl_4$/HCl postuliert worden war. Ferner erklärt die Abwesenheit von Wasser die Nichtreduzierbarkeit dieser braunen (unhydrolysierten) Probe: erst in dem zweidimensionalem Ti-O-Gitter auf der Oberfläche ist eine Störstellenbildung möglich, nicht jedoch bei der in Schema 7 angegebenen Oberflächenverbindung, in der nur Ketten vorliegen und somit keine Stabilisierung

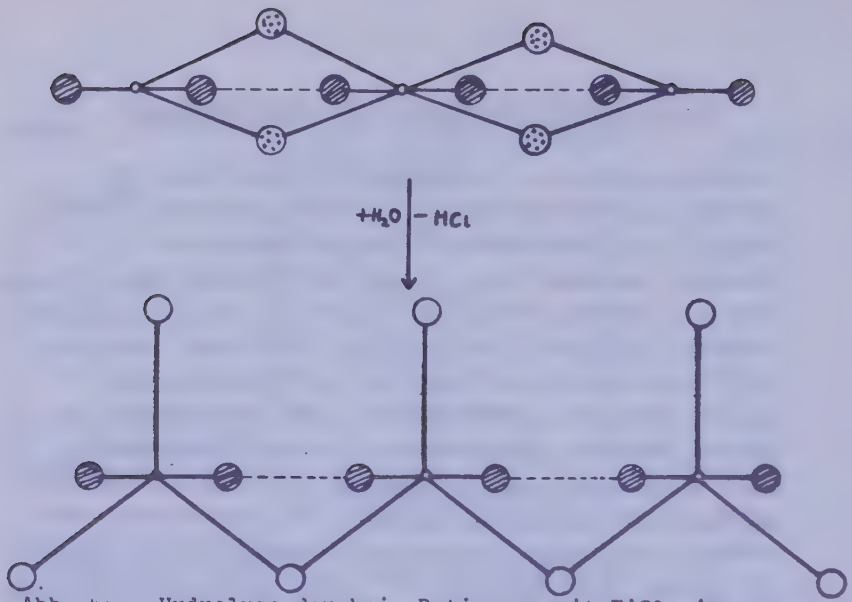


Abb. 41 Hydrolyse der bei Dotierung mit $TiCl_4$ in wasserfreiem Medium entstehenden Oberflächenverbindung. Zeichenerklärung s. Abb. 36.

der Leerstellen stattfinden kann.

3.3. Dotierung mit Titansäureäthylester $Ti(OC_2H_5)_4$

Die Titanalkoxide sind eine leicht zugängliche und bequem zu handhabende Verbindungsklasse des vierwertigen Titans. Je kürzer der Alkoxirest ist, desto leichter hydrolysieren sie. Die niederen Alkoxide sind polymer. Der Polymerisationsgrad hängt von sterischen Effekten der Alkoxid-Gruppen ab; so ist z.B. Äthylat tetramer (Abb.42). Vermutlich strebt das Ti-Atom durch die polymere Struktur 6-er Koordination an.

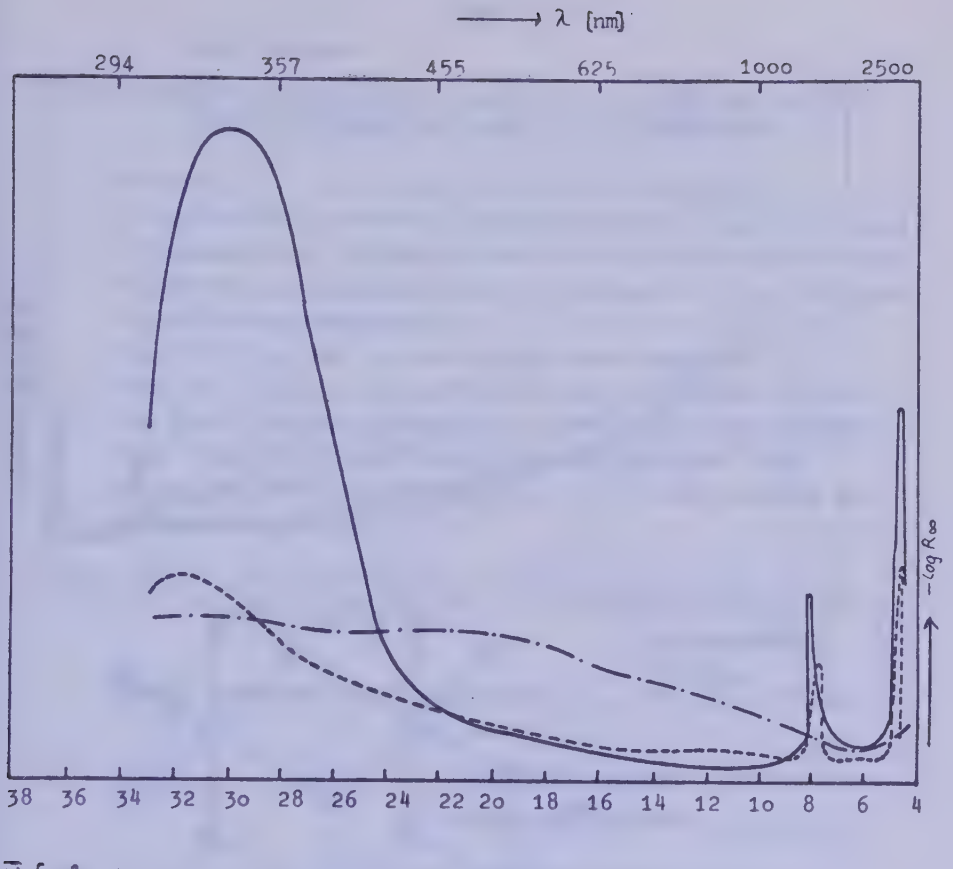


Abb. 42 Reflexspektren $TiCl_4$/n-Pentan/Ar-dotierter Proben

———— nur dotiert

–·–·–·– reduziert H_2/660 °C

– – – – reoxydiert

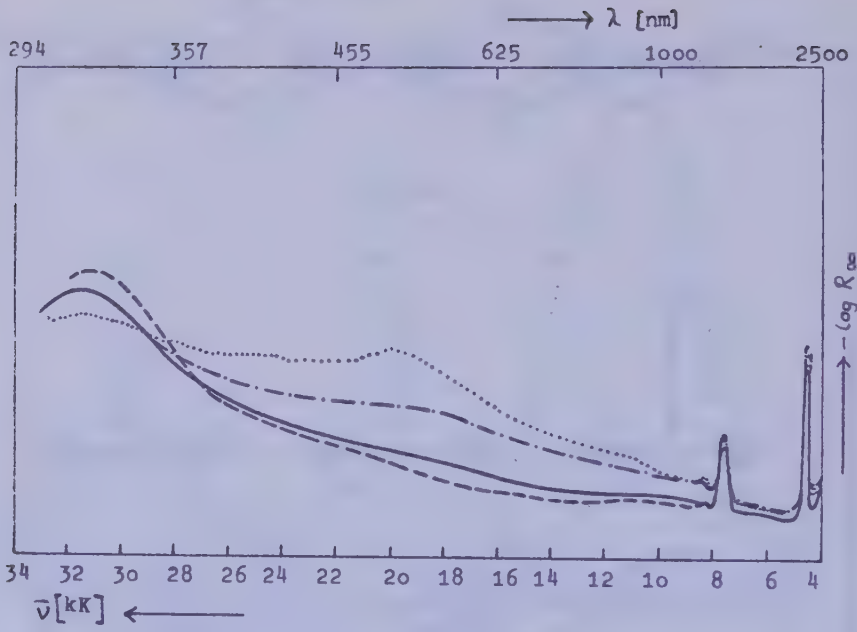


Abb.45 Mit $TiCl_4$ in n-Pentan unter Ar dotierte Probe

– – – – – zweimal reoxydiert

——————— dreimal reoxydiert

–·–·–·–·– dreimal reduziert H_2/650 °C

····· zweimal reduziert

3.3.1. Herstellung der Oberflächenverbindung

Es wurde mit einer Lösung von $[Ti(OC_2H_4)]_4$ in reinem Äthanol oder in n-Pentan dotiert. Das gereinigte und ausgeheizte Silicagel wurde unter Argon mit der betreffenden Lösung übergossen und das Lösungsmittel bei vorsichtigem Erwärmen abgedampft.
Das $Ti(OC_2H_5)_4$ hat 1o entständige Alkoxigruppen.
(Bei den folgenden Betrachtungen werden nur die O-Atome der Alkoxigruppen angegeben). Es gibt somit zwei verschiedene "kleinste " O-O-Abstände bei entständigen Ti-O-Bindungen: zwischen den geminalen 2,5 Å und zwischen den vicinalen ca.2,9 Å .

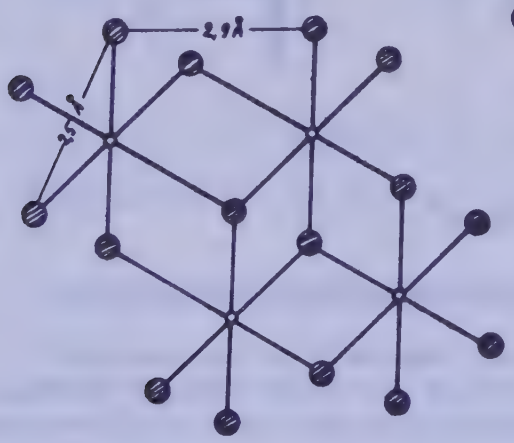
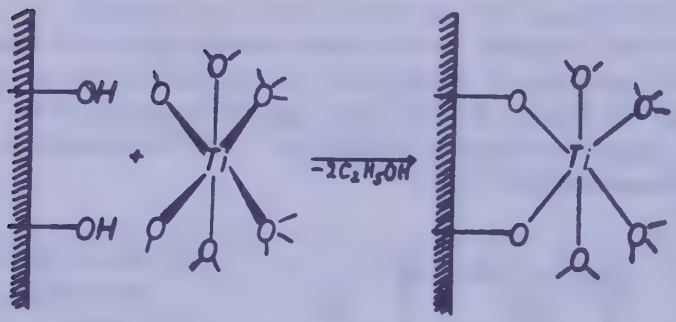


Abb. 44 Struktur des tetrameren Titanäthoxids; jedes Ti-Atom ist oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen umgeben.

Auf Grund des von der Silicageloberfläche angebotenen OH-Abstandes geminaler OH-Gruppen geht der Ester vermutlich eine "zweibeinige" Bindung mit der Oberfläche ein, bei der 2 Mole Äthanol austreten:



Schema 8 Reaktion von $Ti(OC_2H_5)_4$ mit der Silicageloberfläche.

3.3.2. Thermische Behandlung und Reaktionen

Beim Aufheizen unter Sauerstoff im Wirbelschichtreaktor bis 2oo °C blieb das Produkt reinweiß, verfärbte sich jedochbeihöherer Temperatur (29o °C) zu gelb-rostbraun. Beim anschließendem Erhitzen unter Wasserstoff tritt erst ab 44o °C eine Farbvertiefung ein und ist bei 54o °C noch dunkler braun gefärbt. Mit Sauerstoff konnte keine Reaktion festgestellt werden. Wird dieses Produkt bei Zimmertemperatur mit Wasser behandelt und unter O_2 aufgeheizt, so wird

die Probe bei 430 °C fast rein weiß. Die anschließende Reduktion mit H_2 verfärbt die Probe bei 460 °C zu schwach grau und bei 520 °C zu einem hellblauen, jedoch inhomogenen Produkt. Beim weiteren Erhitzen auf 600 °C vertiefte sich die blaue Farbe, jedoch blieb ein Anteil von 10-15 % weißer Körner, an denen die ursprüngliche Oberflächenverbindung offenbar nicht hydrolysiert war.

Tabelle 13 Temperaturbehandlung $Ti(OC_2H_5)_4$-dotierter Proben.

T [°C]	Ursprüngl. Probe		Hydrolys. Probe	
	a) Behandlung mit O_2	b) erst a) dann Red. mit H_2	a)	b)
200	reinweiß			
290	gelb-rostbraun			
430			reinweiß	
440		bräunlich		
460				schwach grau
520				hellblau inhomogen
540		dunkelbraun		
600				kräftig blau m. w. Körnern

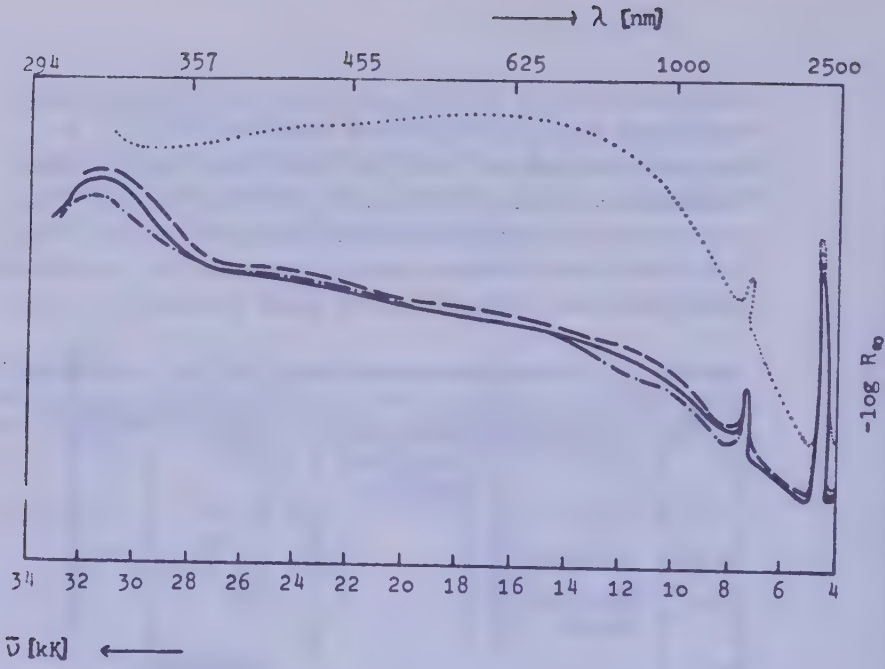


Abb. 45 Reflexspektren einer $Ti(OC_2H_5)_4$/n-Pentan -dotierten Probe (unter verschiedenen Bedingungen behandelt)

..... reduziert mit H_2/65o °C

– – – – reduziert mit H_2/65o °C, anschl. mit O_2/2o °C umges.

——— wie vorhergehende Kurve, anschl. mit H_2/65o °C reduziert, danach mit O_2/2o °C umges.

–·–·–·– wie vorhergehende Kurve, anschl. mit H_2/675 °C reduziert, danach mit O_2/2o °C umges.

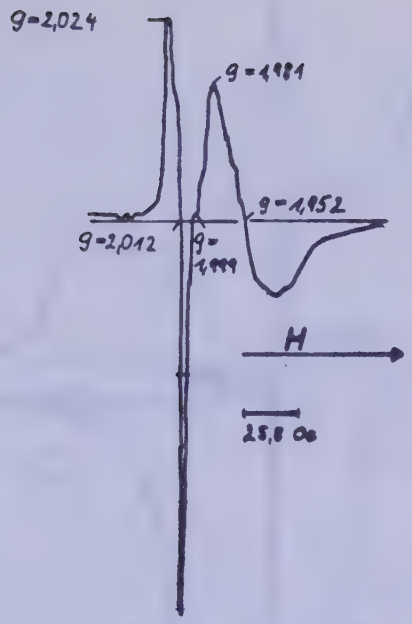


Abb. 46 ESR-Signal einer mit $Ti(OC_2H_5)_4$-dotierten, mit H_2/650 °C reduzierten Probe; aufgenommen bei 20 °C, Modulation 3,15 Oe, Verstärkung 5,0.

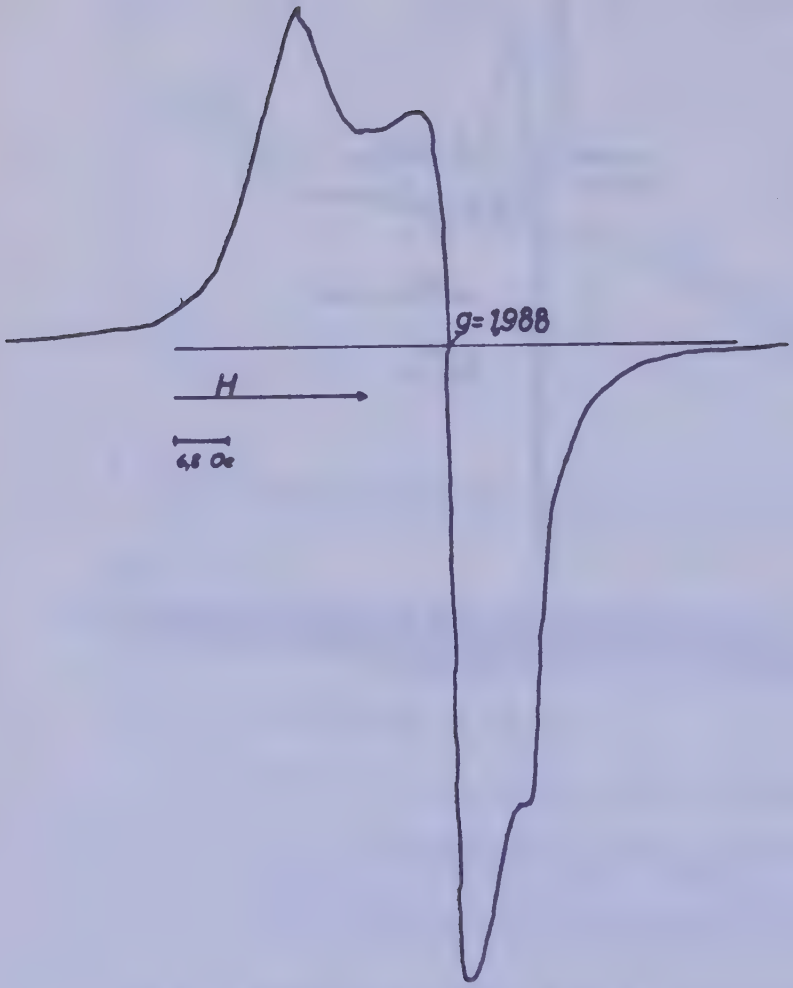


Abb.47 ESR-Signal einer mit $Ti(OC_2H_5)_4$/n-Pentan dotierten Probe, reduziert mit H_2/65o °C, reoxydiert mit O_2/2o °C; aufgenommen bei 2o °C, Modulation o,8 Oe, Verstärkung 2,o.

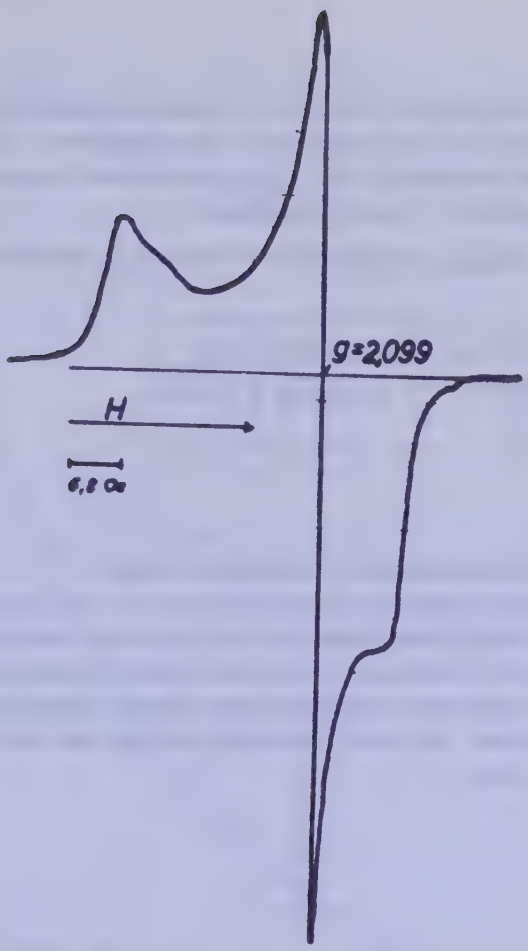


Abb. 48 ESR-Signal einer mit $Ti(OC_2H_5)_4$/n-Pentan dotierten Probe reduziert mit H_2/650 °C, reoxydiert mit O_2/20 °C; aufgenommen bei 96 °K, Modulation 0,25 Oe, Verstärkung 1,25.

An dieser blauen Probe wurde ein Polymerisationstest mit Äthylen bei 25 °C und 1ooo Torr durchgeführt. Die Äthylenaufnahme war der an den mit $TiCl_3/H_2O_2$ dotierten Proben vergleichbar. Folgende Werte wurden erhalten:

Tabelle 14 Äthylenaufnahme einer $Ti(OC_2H_5)_4$-dotierten Probe.

$\sum \Delta t$ [h]	70,5	98	140	380
$\sum \Delta$ Gewicht [mg]	64	82,6	108	166,8

An einer mit Titansäureester dotierten Probe sollte die Möglichkeit der Reduktion mit CO noch einmal geprüft werden. Bei 65o °C trat unter CO nur eine kaum wahrnehmbare, rosa-bräunliche Tönung auf. Die nachfolgende Reduktion mit H_2 bei 655 °C ergab ein schwach blaß-violett gefärbtes Produkt der gleichen Art und Intensität wie die der nur mit H_2 reduzierten Probe.

Abb.49 Äthylenaufnahme einer $Ti(OC_2H_5)_4$-dotierten Probe.

Beim Abziehen des n-Pentans wurde auf 30° erwärmt. Der Ti-Gehalt betrug 2,9 %. Das bis dahin noch weiße Produkt verfärbte sich beim Erhitzen unter H_2 auf 430 °C zu hellocker, bei 530 °C zu hellgrau-braun und bei 650°C zu grau, war jedoch inhomogen. Mit Luft tritt keine sichtbare Veränderung auf, in den ESR-Signalen zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen der reduzierten und der oxydierten Form.
Auch die Reflexspektren zeigen einen deutlichen Unterschied in der Intensität der Banden für die reduzierte und die oxydierte Form.

Setzte man die dotierte und getrocknete Probe unter Argon dem Tageslicht aus, so trat allmählich Verfärbung der Oberflächenschicht zu blaß grau-violett ein, genau zu dem Farbton, der bei der Reduktion mit H_2 der im nächsten Kapitel zu besprechenden Dotierungsart erzielt wird. Diese Probe ist überdies luftempfindlich und reagiert spontan bei 25 °C unter Entfärbung zu weiß.
Die Vorgänge bei der thermischen Behandlung des in alkoholischer Lösung dotierten Produktes lassen sich wie folgt verstehen (s. auch Abb. 36):
Nach Bindung des vermutlich auch in alkoholischer Lösung vorliegenden $[Ti(OC_2H_5)_4]_4$ an die Oberfläche erfolgt Zerfall beim Erhitzen in Monomere; diese reagieren für sich mit Oberflächenhydroxylen, die freiwerdenden Mole Äthanol pro Mol Ester bleiben koordinativ an das Ti-Atom gebunden und werden bei höherer Temperatur abgespalten. Durch Bildung von Wasser aus OH-Gruppen bei weiterem Erhitzen dürften weitere Alkoxigruppen verseift werden, jedoch reicht dieser Anteil nicht aus, um die in 2.2. postulierte Ti-O-Netzstruktur zu bilden. Erst die Zu-

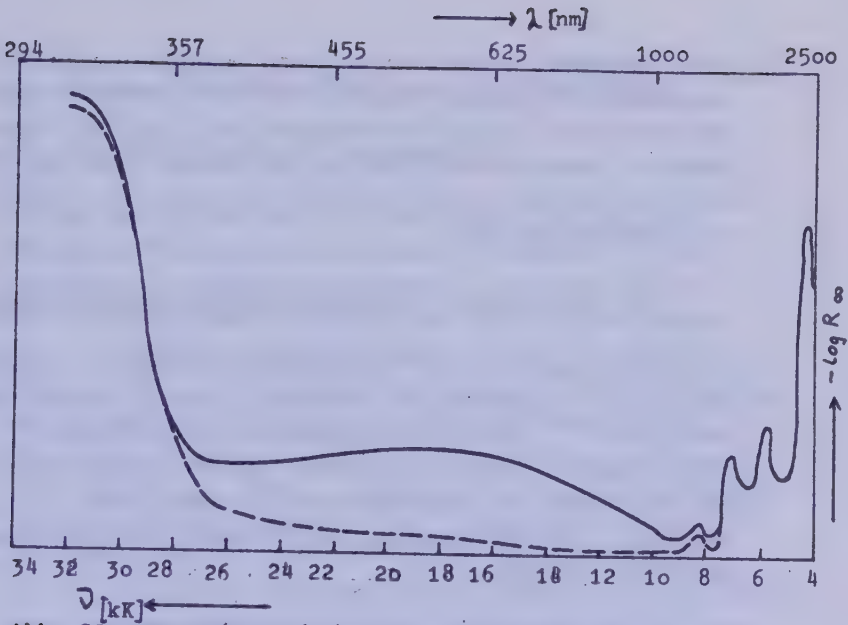


Abb. 50 Mit $Ti(OC_2H_5)_4$/n-Pentan dotierte Probe

———nach Reaktion im Tageslicht

– – – – nach anschließender Umsetzung mit O_2/25°C

gabe von Wasser bewirkt weitgehende Hydrolyse aller Alkoxigruppen. Es bildet sich die Ti-O-Oberflächenstruktur und damit läßt sich durch Reduktion mit H_2/ca. 550 °C das bekannte "Blaue Produkt" herstellen, das ja in seinem Reaktionsverhalten von dem nach 2.2. hergestellten nicht zu unterscheiden war.

3.4. Dotierung mit Titansäureisopropylester $Ti(OiPr)_4$

In Benzollösung sind die Titansäureester primärer Alkohole trimer, die sekundärer und tertiärer Alkohole jedoch nicht assoziiert[18]. Ein Dotierungsversuch mit Titansäureisopropylester sollte zeigen, wie weit der Kondensationsgrad des Esters das Reaktionsverhalten der Proben bestimmt. Als Lösungsmittel wurde sowohl Benzol als auch n-Pentan verwendet.

3.4.1. Herstellung der Oberflächenverbindung

Übergießt man unter Argon Silicagel mit einer Lösung von $Ti(Oi\ Pr)_4$ in n-Pentan, so tritt unter Erwärmung quantitative Adsorbtion des Esters ein. Das Lösungsmittel wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf maximal 35 °C unter Argon abgedampft, bis das Produkt streufähige Konsistenz hatte. Bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel trat beim Mischen der Lösung mit dem Silicagel ebenfalls Erwärmung auf (32 °C); zum Entfernen des Lösungsmittels mußte auf 70°C erwärmt werden. Die chemische Reaktion bei der Bildung der Oberflächenverbindung wird analog zur Reaktion mit $Ti(OC_2H_5)_4$ interpretiert, nur reagieren hier bereits monomere Einheiten.

3.4.2. Thermische Behandlung und Reaktionen

a) mit n-Pentan als Lösungsmittel

Erhitzt man die dotierte und getrocknete Probe unter Wasserstoff im Wirbelbettreaktor, so bleibt sie - im Gegensatz zu früheren Dotierungen - reinweiß. Erst bei 560 °C/H_2 färbt sie sich in der Hitze blaß bläulich und in der Kälte blaß grauviolett. Ihr Ti^{3+}-Gehalt beträgt 0,8 %. Auch die Reduktion mit H_2 bei 645 °C (30 min) brachte nur eine helle grau-violette Färbung zustande. Bei Zimmertemperatur reagierte dieses Produkt mit Sauerstoff spontan zu weiß. Auch bei 660 °C/H_2 war das Produkt nur blaß grau-violett, bei 710 °C jedoch kräftig violett-blau-grau gefärbt. Sein Ti^{3+}-Gehalt betrug nunmehr 2,6 %. Bei dieser Temperatur tritt vermutlich eine Abspaltung vom Diisopropyläther unter Ausbildung von Ti-O-Vernetzung ein, die das von der wäßrigen Dotierung her bekannte Reduktionsverhalten zeigt.

Tabelle 15

T [°C]	Farbe	[kK]	Ti^{3+}-Geh. %
560	blaß grauviolett		0,8
645	hellgrauviolett	17,88	
660	blaß grauviolett		
710	kräftig blaugrau-violett	14,3	2,6
		nach Reox. 13,5	

Die Spektren zeigen, daß die breite Absorptionsbande offenbar aus mehreren überlagerten Banden gebildet wird, ferner, daß auch bei dieser Dotierungsart die Probe durch Oxydation bei Zimmertemperatur nicht vollständig ausgeheilt wurde.

b) mit Benzol als Lösungsmittel

Beim Erhitzen dieser Probe unter Wasserstoff im Wirbelbett trat bei 500 °C ein sehr blaß rosa Farbton auf. Der Ti^{3+}-Gehalt betrug nur 0,17 %. In UV/VIS-Spektren ist dementsprechend bei ca. 26 kK eine schwache Bande zu sehen. Ein Polymerisationstest zeigt, daß die Äthylenaufnahme zunächst in der selben Größenordnung erfolgt wie bei den "Blauen Proben". Erhitzt man unter H_2 weiter bis 655 °C, so färbt sich die Probe hellrosaviolett, in der Kälte bleibt dieser Farbton erhalten. Bei Zimmertemperatur tritt an der Luft sofort Entfärbung zu weiß ein. Der Polymerisationstest ergab, daß 5,4 g dieser Probe in 17 h 90 mg aufnahmen. Dieser Wert ist erheblich höher als bei den "Blauen Proben". Bei der Umsetzung mit Äthylen verschwindet spontan der blaß violette Farbton und die Probe wird ganz schwach gelblich. Der Vergleich der Spektren der reduzierten mit der "anpolymerisierten" Probe zeigt die Änderungen der Intensität (s. Tab. 16).
Hinsichtlich der Bandenintensitäten der $Ti(OiPr)_4$-dotierten Proben ergab sich, wie der Vergleich der Spektren auf S. 98 und 100 zeigt, eine interessante Lösungsmittelabhängigkeit: während die mit n-Pentan als Lösungsmittel dotierten Proben bei der Reduktion mit H_2/650 °C eine intensive Absorption im Bereich von 11 bis 30 kK zeigten,

war für die mit Benzol als Lösungsmittel dotierten Proben nur ein sehr schwaches Absorptionsmaximum bei 2o kK über einer ebenfalls schwachen Grundabsorption zu beachten; auch war die sonst bei allen Proben stets vorhandene und sehr intensive CT-Bande bei 3o kK kaum ausgeprägt. Das π-Elektronensystem des Benzols stabilisiert hier offenbar das Ti(IV) , so daß unter sonst gleichen Bedingungen wie für n-Pentan als Lösungsmittel kaum Reduktion eintritt. Die analytischen Ergebnisse bestätigen diese Überlegungen. Auffällig ist, daß die nur dotierte Form bei ca. 32 kK eine sehr starke (CT)-Bande (da kein d-Elektron vorhanden ist) zeigt.

Tabelle 16 Reduktionsverhalten $Ti(OiPr)_4$-dotierter Proben.

T [°C]	Ti^{3+}-Gehalt %	H_2-red.Form		nach Umsetzung mit C_2H_4	
		Farbe	Banden-max. kK	Farbe	Banden-max. kK
500	0,17	blaß-rosa	ca. 26	ganz schw. gelblich	ca. 26
655		hell rosa viol.	19,2		

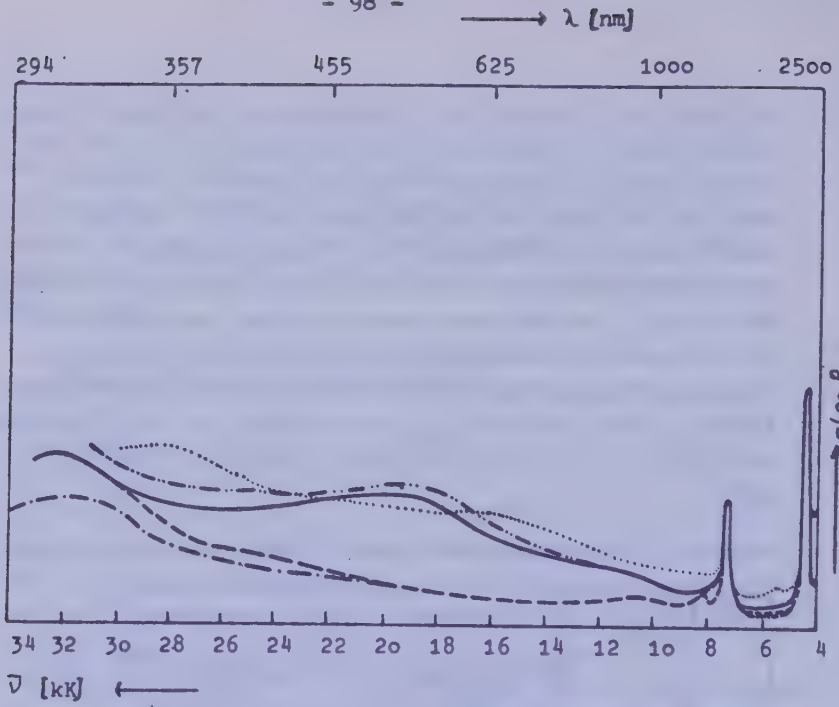


Abb. 51 Reflexspektren einer mit $Ti(OiPr)_4$/Benzol dotierten, unter verschiedenen Bedingungen umgesetzten Probe.

———— reduziert mit H_2/655 °C

———— reduziert mit CO/650 °C, anschl. mit H_2/650 °C

····· reduziert mit H_2/655 °C, anschl. mit C_2H_4 umges. (17 h)

—·—·— wie vorhergehende Kurve, anschl. mit O_2/20 °C umges.

– – – – reduziert mit CO/650 °C , anschl. mit H_2/650 °C, anschl. mit O_2/20 °C

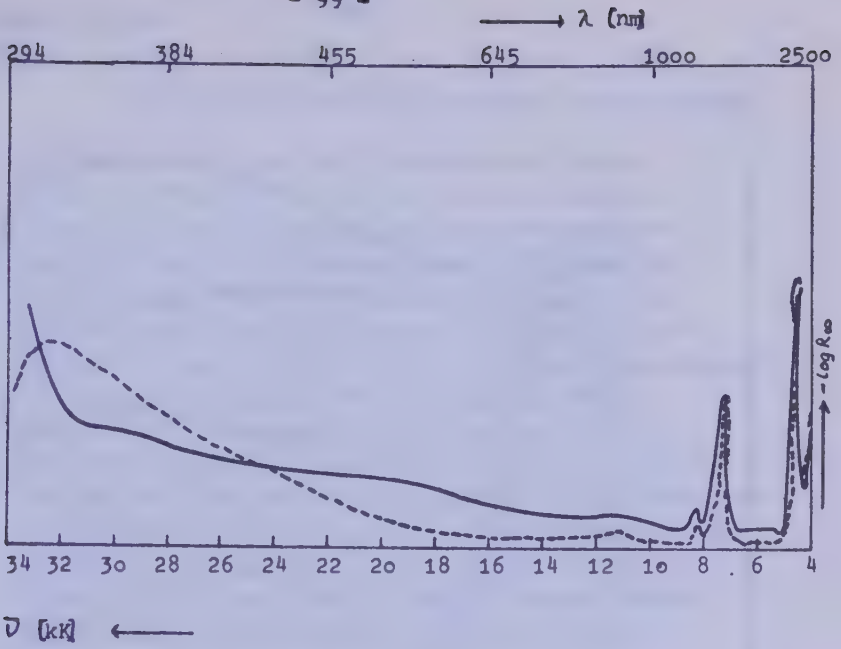


Abb. 52 Reflexspektren einer mit $Ti(OiPr)_4$/Benzol dotierten, unter H_2 und Äthylen umgesetzten Probe.

——— Mit H_2/500 °C reduziert

– – – – – Mit H_2/500 °C reduziert, anschl. mit C_2H_4/20 °C umges.

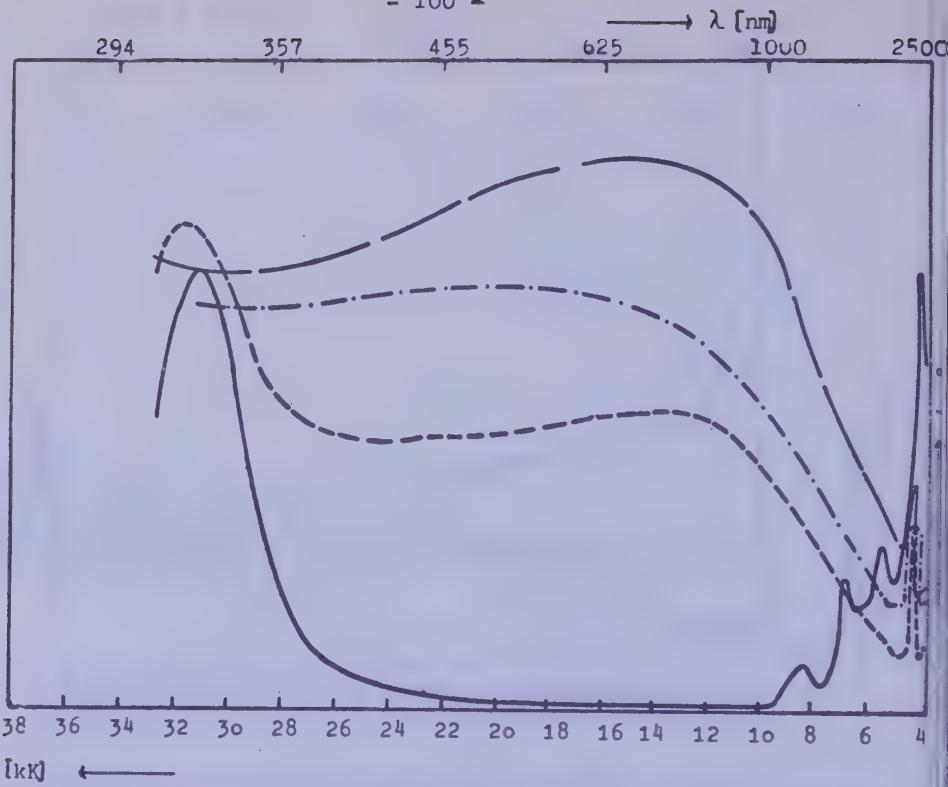


Abb. 53 Reflexspektren einer mit $Ti(OiPr)_4$/n-Pentan dotierten, unter verschiedenen Bedingungen behandelte Probe

——— nur dotiert

_._._._ reduziert mit H_2/645 °C

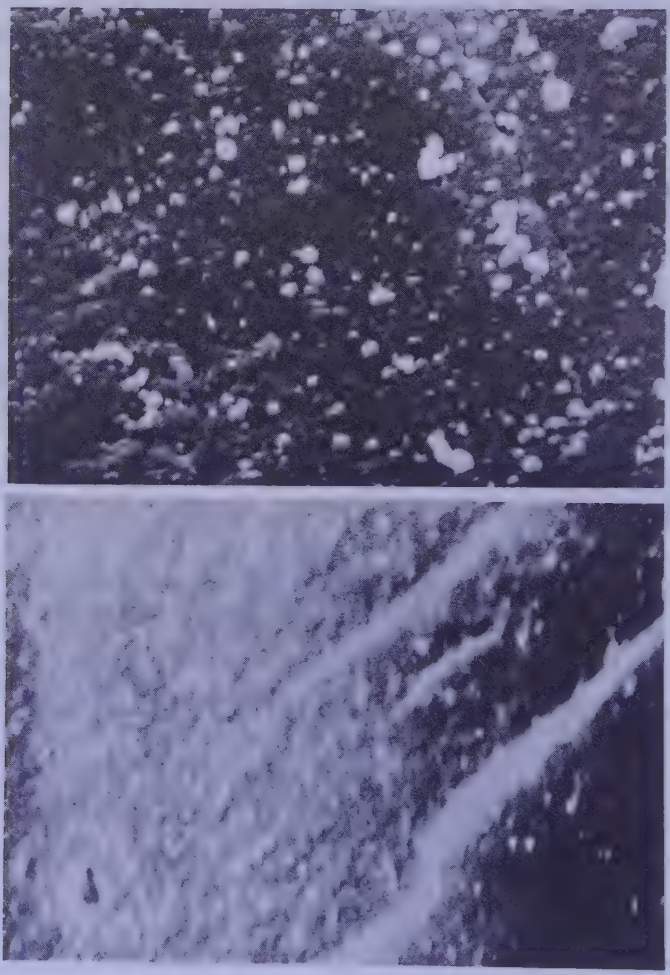
— — — reduziert mit H_2/710 °C

_ _ _ _ _ reduziert mit H_2/710 °C, anschl. mit O_2/20 °C umges.

3.4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchung an "anpolymerisierten"Proben unter dem Mikroskop zeigte, daß die Silicagelkörner weiß umhüllt waren; nur dotierte bzw. reoxydierte waren im Vergleich dazu völlig klar und durchsichtig. Der Vergleich beider Proben unter dem Elektronenmikroskop zeigte, daß - auch bei verschiedenen Oberflächenpartien - die " anpolymerisierte" Probe eine bedeutend stärkere Körnung aufwies. Dieser Effekt war bei kleiner Spannung(7,5 kV) besonders deutlich. Somit läßt sich die zusätzliche Körnung der Oberfläche auf gebildete Polyäthylenklumpen zurückführen - das bedeutet aber - daß Polymerisation an einzelnen bevorzugten Stellen der Oberfläche abläuft, andernfalls müßte ein gleichmäßiger Überzug von Polyäthylen die ganze Oberfläche umhüllen.

Abb. 54 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen $TiCl_3/H_2O_2$ behandelter Proben.



b)

a) mit O_2/560°C vorbehandelt, mit H_2/560°C reduziert, anschl. mit C_2H_4/25°C/1000 Torr umges.
b) gleiche Probe, ohne Äthylenbehandlung.

4 µ

C. Diskussion der Ergebnisse

Mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen wurde eine Aufklärung folgender Fragen angestrebt:

1) In welcher sterischen Umgebung befindet sich das Titan auf der Oberfläche und in welchen Oxydationsstufen tritt es auf?
2) Welche Modellvorstellungen kann man für den Ablauf von Redox- und Polymerisations-Reaktionen an der Oberfläche entwickeln?
3) Welcher Zusammenhang besteht zwischen OZ und Aktivität des Systems?

Zur Beantwortung dieser drei Fragen wurden folgende Methoden eingesetzt:

a) Chemische Reaktionen an der Oberfläche
b) Aufnahme von Reflexspektren im VIS/UV-Bereich
c) ESR-Messungen
d) Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Die angewendeten, unterschiedlichen Dotierungsmethoden führten auch zu chemisch und spektroskopisch unterschiedlichen Oberflächenverbindungen. Eine grobe Einteilung läßt sich nach a) wäßrig dotierten und b) wasserfrei dotierten Verbindungen machen. Durch die thermische Behandlung wird jedoch vielfach chemisch gebundenes Oberflächenwasser frei, so daß hydrolytische Umwandlungen stattfinden können. Als stabile, gegen O_2 und C_2H_4 reaktionsfähige und beliebig oft regenerierbare Spezies wurde das sogen. "Blaue Produkt" erhalten, das aus verschiedenen Umwandlungen von Ti-Oberflächenverbindungen hervorgeht, jedoch seinerseits nicht in die anderen Oberflächenspezies umwandelbar ist. Die auftretenden bzw. zu postulierenden Oberflächenstrukturen

sollen im folgenden an Hand ihrer Spektren diskutiert und verglichen werden.

1. Dotierung mit $TiCl_4$/wäßr. HCl und $TiCl_3/H_2O_2$-

1.1. Spektroskopische Befunde und ihre Bedeutung

Es wird angenommen, daß sich bei diesen Dotierungsmethoden vernetzte Ti-O-Oberflächenstrukturen ausbilden, die zweidimensionale Analoga der Rutilstruktur sind; singuläre Ti-O-Einheiten auf der Oberfläche sind auszuschließen, da Ti(IV) als bevorzugte KZ 6 besitztund sowohl in Lösung als in Festkörpern von Ti-O-Verbindungen isolierte $Ti\overset{O}{\underset{O}{<}}$-Einheiten nicht vorliegen. Da zwei Bindungen des Titans mit Oberflächen-O-Atomen verknüpft sind, ergibt sich eine 5er Koordination. (dies gilt für den " ein-" und "zweibeinigen" Fall).
Das Reflex-Spektrum nur dotierter (und getrockneter) Proben zeigt nur eine einzige Bande (ca. 3o kK).
Andererseits findet man, daß die Probe sich im Licht verfärbt, wobei eine neue Bande bei ca. 23,8 kK auftritt. Da das System aber nur bei der ursprünglichen 3o kK-Bande Energie aufnehmen konnte, muß es sich dabei um einen Elektronenübergang handeln, d.h. es liegt eine Charge-transfer-Bande vor(Metallreduktionsbande). Auch ist im ursprünglichen System kein d-Elektron vorhanden (d^0-System), so daß auch von daher gesehen eine d→d-Bande für die 3o kK-Absorption mit Sicherheit auszuschließen ist.
Bei weiterer Lichteinwirkung geht die Beigefärbung in blau über mit einer zugehörigen Absorption bei 11,75 kK . Beide Absorptionen bleiben nebeneinander bestehen. Denselben Effekt erhält man durch Reduktion mit Wasserstoff:

C. Diskussion der Ergebnisse

Mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen wurde eine Aufklärung folgender Fragen angestrebt:

1) In welcher sterischen Umgebung befindet sich das Titan auf der Oberfläche und in welchen Oxydationsstufen tritt es auf?
2) Welche Modellvorstellungen kann man für den Ablauf von Redox- und Polymerisations-Reaktionen an der Oberfläche entwickeln?
3) Welcher Zusammenhang besteht zwischen OZ und Aktivität des Systems?

Zur Beantwortung dieser drei Fragen wurden folgende Methoden eingesetzt:

a) Chemische Reaktionen an der Oberfläche
b) Aufnahme von Reflexspektren im VIS/UV-Bereich
c) ESR-Messungen
d) Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Die angewendeten, unterschiedlichen Dotierungsmethoden führten auch zu chemisch und spektroskopisch unterschiedlichen Oberflächenverbindungen. Eine grobe Einteilung läßt sich nach a) wäßrig dotierten und b) wasserfrei dotierten Verbindungen machen. Durch die thermische Behandlung wird jedoch vielfach chemisch gebundenes Oberflächenwasser frei, so daß hydrolytische Umwandlungen stattfinden können. Als stabile, gegen O_2 und C_2H_4 reaktionsfähige und beliebig oft regenerierbare Spezies wurde das sogen. "Blaue Produkt" erhalten, das aus verschiedenen Umwandlungen von Ti-Oberflächenverbindungen hervorgeht, jedoch seinerseits nicht in die anderen Oberflächenspezies umwandelbar ist. Die auftretenden bzw. zu postulierenden Oberflächenstrukturen

sollen im folgenden an Hand ihrer Spektren diskutiert und verglichen werden.

1. Dotierung mit $TiCl_4$/wäßr. HCl und $TiCl_3/H_2O_2$-

1.1. Spektroskopische Befunde und ihre Bedeutung

Es wird angenommen, daß sich bei diesen Dotierungsmethoden vernetzte Ti-O-Oberflächenstrukturen ausbilden, die zweidimensionale Analoga der Rutilstruktur sind;singuläre Ti-O-Einheiten auf der Oberfläche sind auszuschließen, da Ti(IV) als bevorzugte KZ 6 besitztund sowohl in Lösung als in Festkörpern von Ti-O-Verbindungen isolierte $Ti\overset{O}{\underset{O}{}}$-Einheiten nicht vorliegen. Da zwei Bindungen des Titans mit Oberflächen-O-Atomen verknüpft sind, ergibt sich eine 5er Koordination. (dies gilt für den " ein-" und "zweibeinigen" Fall).
Das Reflex-Spektrum nur dotierter (und getrockneter) Proben zeigt nur eine einzige Bande (ca. 3o kK).
Andererseits findet man, daß die Probe sich im Licht verfärbt, wobei eine neue Bande bei ca. 23,8 kK auftritt. Da das System aber nur bei der ursprünglichen 3o kK-Bande Energie aufnehmen konnte, muß es sich dabei um einen Elektronenübergang handeln, d.h. es liegt eine Charge-transfer-Bande vor(Metallreduktionsbande). Auch ist im ursprünglichen System kein d-Elektron vorhanden (d^0-System), so daß auch von daher gesehen eine d→d-Bande für die 3o kK-Absorption mit Sicherheit auszuschließen ist.
Bei weiterer Lichteinwirkung geht die Beigefärbung in blau über mit einer zugehörigen Absorption bei 11,75 kK . Beide Absorptionen bleiben nebeneinander bestehen. Denselben Effekt erhält man durch Reduktion mit Wasserstoff:

zuerst tritt die Beigefärbung, danach die Blaufärbung auf. Die einzig mögliche Änderung an der Ti-O-Oberflächenphase ist die Herausschlagung eines O-Atoms aus dem quasi-Gitterverband. Diese Abspaltung von O ist analog zum Verhalten des TiO_2 *. Da dreibindiger Sauerstoff vorliegt, können die zurückbleibenden beiden Ladungen sich auf ein größeres Ti-O-Ringsystem verteilen. Es entstehen Farbzentren, die für die starke Absorption bei 11,75 und 23,8 Kilokayser und den Bereichen dazwischen verantwortlich sind.

Das Reflex-Spektrum von TiO_2 (Abb. 55) zeigt zwar den gleichen Anstieg zu der 30 kK-Bande, es folgt jedoch nach höheren Frequenzen eine breite Absorption über einen Bereich von ca. 15 kK bis ca. 45 kK. Da im TiO_2 ein dreidimensionales Gitter vorliegt, erhält man viele, dicht beieinanderliegende Absorptionen, so daß eine breite Bande resultiert. Die Ti-Oberflächenverbingung hingegen stellt nur einen kleinen Ausschnitt aus dem (quasi)-TiO_2-Gitter dar. Das besser strukturierte Spektrum bestätigt die Annahme einer Oberflächenverbindung, die nur eine Ti-Schicht enthält und widerspricht der Auffassung ,daß sich schon bei 2 %iger Dotierung an Ti Mikrokristallite aus TiO_2 auf der Oberfläche bilden.

Die die blaue Farbe verursachende Bande bei 11,75 kK liegt in einem Bereich, in dem d→d-Übergänge beobachtet werden.

Nach unseren Vorstellungen (s.S. 26) entsteht bei der Reduktion ein vierfach koordiniertes Ti, für das man(verzerrt) tetraedrische Koordination annehmen kann. Auch in diesem kein Symetriezentrum enthaltendem System sind reine d→d-Übergänge LAPORTE - verbaten, so daß die 11,75 kK-Bande nicht als reiner d→d-Übergang zu erklären ist. Durch

---

*Es entstehen Sauerstoff-Leerstellen im TiO_2-Gitter und/oder Ti^{4+}-Ionen sitzen auf Zwischengitterplätzen.

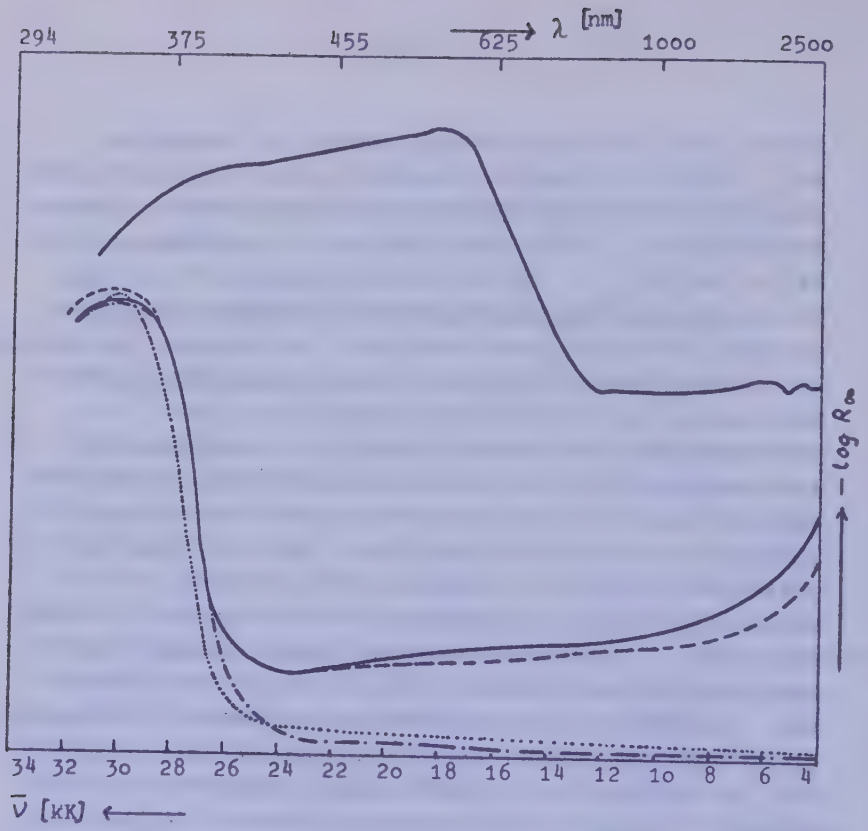


Abb. 55 Reflexspektren von TiO_2, unter verschiedenen Bedingungen behandelt, und von Ti_2O_3; Standard: MgO.

..... erhitzt unter Ar/565 °C

-·-·-·-·- erhitzt unter Ar/565 °C; anschl. umges. mit O_2/570 °C

——— wie vorhergehende Kurve, anschl. umges. mit H_2/560 °C

– – – – – wie vorhergehende Kurve, anschl, umges. mit O_2/20 °C

den von der Reduktion bewirkten Effekt der Verringerung der Ligandenzahl und der gleichzeitigen Einbringung eines d-Elektrons ist eine definierte Zuordnung der Bande als CT- oder d→d-Bande nicht möglich. Der Vergleich des Reflexspektrums des reinen TiO_2 (6fach koordiniertes Ti) mit dem der unreduzierten Ti-O-Oberflächenstruktur (5fach koordiniertes Ti) zeigt praktisch keinen Unterschied im Bereich von 10 bis 33 kK, so daß der Verlust eines Liganden auf das System einen nur geringen Einfluß haben kann*.
Zwischen Metall- und Ligandenzuständen kann jedoch eine Mischung eintreten, wodurch das eingebrachte d-Elektron zwischen den neu gebildeten Zuständen, für die kein Interkombinationsverbot besteht, übergehen kann. Dabei handelt es sich um einen d→d-Übergang in dem ursprünglichen d^1-System, der mit Überführung von Ladung verbunden ist.
In Abb. 56 ist dieser Mischungseffekt schematisch dargestellt.
Der Übergang zwischen den Metall-Zuständen ϕ_1 und ϕ_2 ist ohne Wechselwirkung sehr schwach. Bei "Einschaltung" der Wechselwirkung eines Metall-Zustandes bestimmter Symmetrie γ_2 mit einem Zustand ψ_1 gleicher Symmetrie γ_2 eines Liganden tritt eine Mischung ein, ausgedrückt durch die Zustände

$$-\sin\varphi\,\phi_2 + \cos\varphi\,\psi_1 \quad \text{und} \quad \cos\varphi\,\phi_2 + \sin\varphi\,\psi_1 \,,$$

worin $\sin\varphi$ und $\cos\varphi$ den Mischungsgrad bezeichnen.
Die Bindung Metall-Ligand hat damit einen kovalenten Anteil**.
Der Vergleich des d→d-Übergangs des 6fach koordinierten Ti im $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ bei 20,3 kK mit der beobachteten Absorption bei 11,75 kK bekräftigt die Annahme, daß ein (verzerrt)

---

* möglicherweise verändert jedoch der Verlust eines Liganden die Geometrie am Ti so wenig, daß im wesentlichen das Aufspaltungsschema des 6fach unsymetrisch koordinierten Ti erhalten bleibt. Erst der Verlust eines zweiten Liganden würde dann die Symmetrie am Ti derart verändern, daß Übergänge bei anderen Wellenzahlen möglich werden.
** φ kann maximal $\pm 45°$ betragen; für diesen Fall liegt reine Kovalenz vor.

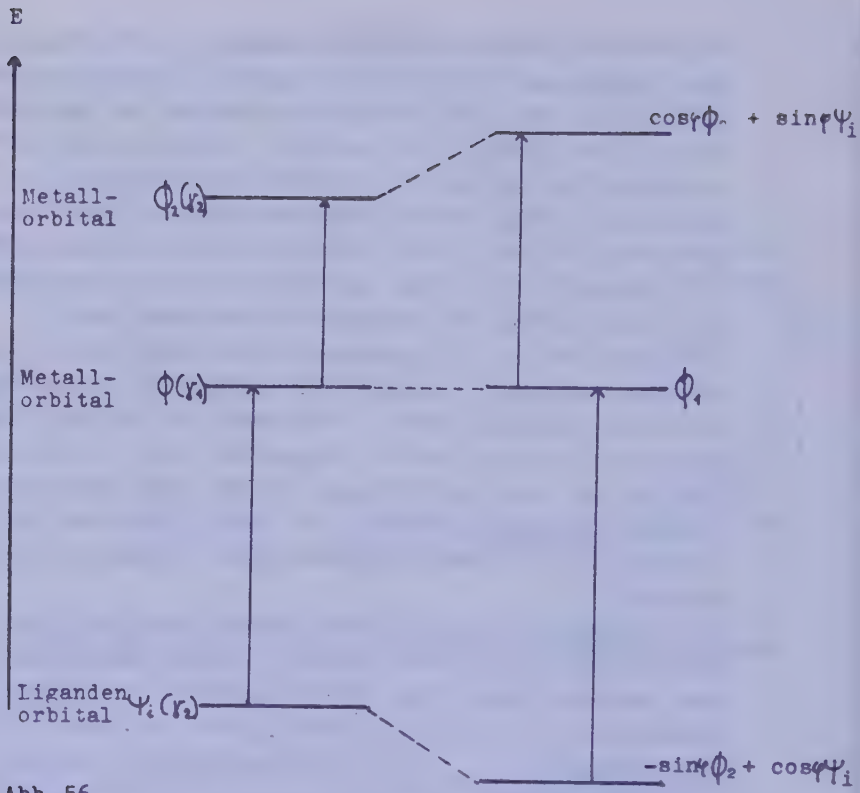


Abb. 56
Termschema zur Erklärung der Mischung von Metall- und Ligandenorbitalen mit ϕ_2 orthogonal zu ψ_i ($\langle \phi_2 | \psi_i \rangle = 0$).

tetraedrischer Ti-Komplex auf der Oberfläche gebildet wird, dessen LF-Aufspaltung $\Delta_T = 4/9\ \Delta_o = 9$ kK betragen müßte; durch die Mischung rücken die Zustände jedoch energetisch auseinander, so daß der beobachtete Wert von 11,75 kK qualitativ zu erklären ist.
Da nach dem auf Seite 26 dargestellten, angeregten Zentrum eine 12-Ring-Konfiguration vorliegt, bei der allle Terme miteinander mischen sollten, muß man das gesamte 12-Ring System als optisch anregbares System betrachten. Durch die hohe Anzahl miteinander wechselwirkender Terme kommt man zu einem Aufspaltungsschema mit energetisch sehr dicht beieinanderliegenden Zuständen und somit zu sehr breiten Banden.
Eine größere Anzahl solcher 12-Ring-Zentren, die eventuell miteinander wiederum in Wechselwirkung treten, führt zu einer noch höheren Intensität und weiteren Verschiebung ins langwellige Gebiet.
Wie das Experiment zeigt, ergeben sich im wesentlichen zwei Banden bei der Reduktion: ca. 2o kK bei geringerer , ca. 11,75 kK bei stärkerer Reduktion. Es ist nicht zu sagen, welche Bande dem geforderten Modell zukommt. Wegen der Vielzahl der möglichen Übergänge in dem 12-Ring-Modell könnten ihm beide Banden zugeordnet werden.
Eine regelmäßige Anordnung von Leerstellen-Zentren entspricht einer eigenen Ti-O-Phase. Diese tritt in TiO_2 - Oberflächen ab $TiO_{1,95}$ auf, d.h. bei ca. 1o % Ti^{3+}-Gehalt. Dementsprechend sind unsere hochreduzierten Proben (mit Ti^{3+}-Gehalt > 5 %) schwer reoxydierbar; dieses Verhalten entspricht dem der Ti-O-Phasen, die bei der sukzessiven Reduktion von TiO_2 erhalten werden. Die fast schon metallische Absorption (nahezu gleichbleibend über den gesamten sichtbaren Bereich) spricht für eine weitgehende

Delokalisierung der Elektronen in den "anreduzierten" Systemen. Die erhaltenen Ti-Oberflächenspezies entsprechen auch in ihrer Farbe denen durch Reduktion von an trägerfreiem TiO_2 erhaltenen. Sie sind jedoch erst unter schärferen Reduktionsbedingungen erhältlich.
Durch Umsetzen mit Sauerstoff bei höherer Temperatur werden die reduzierten Proben wieder entfärbt. Diese Oxydation geschieht um so leichter, je niedriger die Reduktionstemperatur war. Sehr hoch erhitzte Proben zeigen an Luft praktisch keine Reaktion mehr.
Bei Reoxydation erfolgt die Umsetzung mit der "Blauen Spezies" in der Regel spontan, die mit der "Beigen Spezies" nur sehr langsam. Dabei bildet sich zumindest teilweise das O_2^- -Ion, welches über Wochen beständig ist.
Eine vollständige Ausheilung der Probe mit einem ungestörtem Ti-O-"Gitter" erfolgt erst unter Sauerstoff bei mindestens 500 °C.

1.2. Polymerisation

Die Polymerisationsaktivität gegenüber C_2H_4 läuft der Reoxydierbarkeit in etwa parallel. Es ist auffallend, daß sehr schwach "anreduzierte" Proben etwa gleich gut polymerisieren wie stärker reduzierte. Die Erklärung dafür könnte darin liegen, daß gestörte quasi-Ti-O-Phasen polymerisieren, ungestörte jedoch nicht oder kaum, d.h. nur der Ti^{3+}-Anteil ist polymerisationsaktiv, der den für die Bildung der ungestörten Ti-O-Phase erforderlichen Betrag überschreitet. Vergleicht man unter dem Elektronenmikroskop dotierte bzw. dotierte und hoch erhitzte Proben einerseits mit "anpolymerisierten" Proben anderseits,

so zeigt sich, daß die Besetzung der Oberfläche der anpolymerisierten Probe mit Kügelchen ("Streuselkuchenstruktur") wesentlich dichter ist als die der nicht mit Äthylen umgesetzten. Dies rührt offenbar daher, daß die Oberfläche des anpolymerisierten Kornes, das nach Augenschein weiß umhüllt ist, überall da mit vielen kleinen Polyäthylenkristalliten besetztist, wo aktive Zentren vorhanden waren. An diesen Zentren tritt primär eine Koordination des Ti^{3+} mit Äthylenmolekülen ein, wobei die Dreiwertigkeit des Ti^{3+}-Zentrums erhalten bleibt. Durch den Einfluß von Licht wird das koordinierte Äthylenmolekül angeregt, so daß die Öffnung der Doppelbindung leichter erfolgt als im Dunkeln.
Für die Polymerisation ist somit ein radikalischer Mechanismus zu erwägen. In Zusammenhang mit den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden auch einige Röntgenfluoreszenzmessungen an der Oberfläche dotierter Proben durchgeführt. Dabei zeigte sich zwischen dem Untergrund der Oberfläche und dem auf ihr befindlichen kugelartigen Gebilden kein wesentlicher Unterschied im Verhältnis von Ti :Si. Von SHVETS und KAZANSKII war vermutet worden , daß sich Mikrokristalle aus TiO_2 auf der Oberfläche bilden; diese Annahme kann somit nicht bestätigt werden, nicht zuletzt auch auf Grund der Röntgen-Befunde. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Silicagel-Oberflächenpartien dürfte jedoch für die Reaktion mit den Ti(IV)-Verbindungen bevorzugte Stellen anbieten, die zur "Insel"-Bildung führt. Dafür spricht auch das Auftreten der isolierten Polyäthylenklumpen (oder Kristallite) auf der Oberfläche.

1.3. Interpretation der ESR-Spektren

Die ESR-Messungen an dotiertem Silicagel sind als Messungen an polykristallinem Material aufzufassen; da die Geometrie der Oberflächenspezies nicht bekannt ist und möglicherweise mehrere Oberflächenspezies vorliegen, ist eine Zuordnung der Signale zu verschiedenen g-Werten und/oder zu verschiedenen Oberflächenspezies problematisch.
Es läßt sich jedoch sagen, daß in der reduzierten blauen Form ein d^1-System vorliegen muß. Da dann die Koordinationszahl gemäß Abb. 13 vier ist, ist die Ausbildung einer tetraedrischen Koordination anzunehmen.
Allgemein gilt, daß bei überwiegender Spin-Gitter-Wechselwirkung die Signalbreite von der longitudinalen Relaxationszeit T_1 abhängt. Nach der Theorie von VAN VLECK [19] ist eine sehr kurze Relaxationszeit bei Ti^{3+} in Kristallen dann zu erwarten, wenn die Abstände der untersten Orbitale bei ca. 100 cm^{-1} liegen, und wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit durch einen Absorptions- und Emissionsprozeß 2. Ordnung bestimmt wird*. Für Systeme, die bereits bei höherer Temperatur ein Signal geben, liegt daher ein größere Aufspaltung vor, d.h. eine stärkere Verzerrung des Ligandenfeldes.
Das von der reduzierten Oberflächenspezies hervorgerufene Signal ist bei Zimmertemperatur nicht zu beobachten, erscheint bei -180 °C jedoch mit einer Halbwertsbreite von 81 Oe. Da beim Ti^{3+} auf Grund der fehlenden Nullfeldaufspaltung ein scharfes Signal auftreten müßte, ist dieser relativ große Wert vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Geometrie des Komplexes von der Tetraederform abweicht und eine trigonale Komponente überlagert wird; daraus ergeben sich ein $g_\perp$ und ein $g_\parallel$ Wert; diese liegen

*So zeigt Ti^{3+} in $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ erst ab $T < 20$ °K ein Signal; in diesem System hat das vorherrschende kubische Feld eine trigonale Komponente [20,21].

jedoch so dicht beieinander, daß nur ein $g_{eff.}$ zu beobachten ist. Andererseits ist bei -180°C die Relaxationszeit vermutlich noch so kurz, daß ein relativ breites Signal auftritt.
Somit kann man der reduzierten Oberflächenspezies eine C_3-Symmetrie zuschreiben.
Bei den mit O_2 umgesetzten (und unter Argon gemessenen) Proben läßt sich das veränderte und bei einem anderen g-Wert auftretende Signal dem O_2^- Iom zuordnen[22].
Demnach hat eine Umsetzung gemäß

$$Ti^{3+} + O_2 \longrightarrow Ti^{4+} + O_2^-$$

stattgefunden.

2. Dotierung mit $TiCl_3$ in wäßriger HCl unter Argon

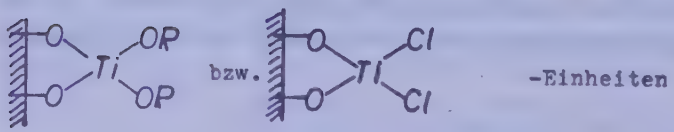
Bei dieser Dotierungsart liegt im dotierten, rosa-violetten Produkt eine quasi-$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ -Struktur vor; es wurde auch kein ESR-Signal beobachtet, so daß der Sauerstoff also zu O^{2-} reagierte und nicht nur zu O_2^-, wie bei den $TiCl_4$/HCl dotierten blauen Produkten.
Obwohl mit zunehmendem Erhitzen die Proben über schwarz und blauschwarz immer mehr die Farbe der "Blauen Proben" annahmen, so besteht soch ein Unterschied: die Reaktionsfähigkeit dieser blauen Proben ist äußerst gering gegenüber O_2 und C_2H_4 , obwohl sie nicht so hoch wie die "Blauen Proben" erhitzt wurden. Es muß also eine weitgehend inerte Ti-O-Phase vorliegen. Entsprechendden Überlegungen auf S. 65 kann sich jedoch bei der Disproportionierung/Hydrolyse und nachfolgender Oxydation des Ti(II) aus dem tetraedrisch koordinierten Titan eine Ti-O-Zwischenphase

bilden, die bei höherer Temperatur ($\geq$500 °C) in Ti(IV) übergeht. Dies kann dann durch Reduktion mit H_2/500 °C wieder in das eigentliche "Blaue Produkt" umgewandelt werden. Die Umsetzung einer bis 1887 Ar erhitzten (schwarzen) Probe mit Äthylen bei 25 °C und 1000 Torr zeigt, daß keine Reaktion stattfindet. Somit fehlt auch an diesem System trotz höhern Gehalts an reduzierter Titanspezies, d.h. mit kleiner OZ, die polymerisationsaktive Form.

3. Wasserfreie Dotierungen mit Ti(IV)-Verbindungen

3.1. Chemische Umsetzung

Hierbei bildet sich unter striktem Ausschluß von Wasser und bei Anwendung der Standardprozedur (550 °C/H_2) in keinem Falle das "Blaue Produkt"; die dafür erforderliche Oberflächenstruktur wird erst nach Hydrolyse der an der Oberfläche gebundenen Ti(IV)-Verbindung erzeugt oder allmählich beim Erhitzen auf Temperaturen >700 °C . Die Reduktionstemperatur ist, um zu vergleichbaren Ti(III)-Gehalten zu kommen, etwa 100 °C höher als bei den mit Ti(IV)/H_2O dotierten Proben, und die Umsetzung der reduzierten Spezies mit O_2 und C_2H_4 verläuft spontan. Die auf der Oberfläche erzeugte Ti^{3+}-Spezies muß somit aktiver sein als bei den "Blauen Proben". Die gebildeten



-Einheiten

lassen sich mit H_2 nur sehr wenig reduzieren.

3.2. Spektroskopische Betrachtungen

Die schwache Absorption einiger Proben bei 2o kK macht jedoch auch einen d→d-Übergang wahrscheinlich. Solange noch OR als Ligand vorhanden ist, handelt es sich bei der Oberflächenspezies offenbar um $[TiL_4]$ -Einheiten. Da bei der Reduktion dann der stabilisierende Einfluß durch Delokalisierung des d-Elektrons wegfällt, ist Reduktion in diesem System schwer zu erreichen. Trotzdem können Proben mit sehr geringem Ti^{3+}-Gehalt sehr aktiv sein; daher kann die OZ nicht schlechthin als Maß für die Aktivität gelten.
Es zeigte sich jedoch, daß die Reduzierbarkeit der Proben in dem Maße erleichtert ist, wie sich eine Ti-O-Oberflächenvernetzung gemäß Abb. 3 ausbilden kann.
Je geringer die Vernetzung, desto schwerer ist die Probe zu reduzieren. Umgekehrt ist aber auch die Aktivtät der Substanzen mit gering vernetzter Oberflächenstruktur erheblich größer als die unvernetzter, da die Umgebung keinen stabilisierenden Einfluß besitzt und das System sich daher durch chemische Unsetzungen zu stabilisieren sucht. Die Vernetzung ist daher als reziprokes Maß für die Aktivität aufzufassen.

D. Zusammenfassung

Ausgehend vom Konzept der unterkoordinierten Oberflächenverbindung wurde versucht, in Analogie zum Chromsystem (Phillips-Verfahren) Titan-dotierte Oberflächen zuschaffen, die für die Olefinpolymerisation brauchbar sind. Frühere Experimente hatten die Vermutung nahegelegt, daß Titan als Polymerisationskatalysator das Chromsystem unter bestimmten Voraussetzungen übertreffen könnte [8]. Nachdem von KRAUSS und STACH Chrom(II) als die katalytisch aktive Spezies im Chrom/Silica-Katalysator erkannt worden war, wurde zunächst angestrebt, ein System "Ti auf Silica" herzustellen, in dem Titan einerseits unterkoordiniert ist, andererseits aber auch eine OZ möglichst nahe an 3 hat. Es wurde eine Reihe von wäßrigen und wasserfreien Dotierungen mit Titan(IV) durchgeführt, ferner eine Dotierung mit Ti(III). Bei den wäßrigen Dotierungen wird hierbei eine Oberflächenverbindung postuliert, die als zweidimensionales quasi-TiO_2-Gitter auf der Oberfläche bezeichnet werden kann. Diese Oberflächenverbindung läßt sich bei 500 °C mit Wasserstoff bis zu ca. 5 % Ti^{3+} (bezogen auf Gesamt-Titan) reduzieren: man erhält ein blaues Produkt. Dieses ist gegenüber Luft/O_2 sehr, gegenüber C_2H_4 mäßig reaktionsfähig. Nach Reoxydation läßt es sich unter den Herstellungsbedingungen wieder in die reduzierte blaue Form überführen. Höhere Reduktionstemperaturen erbringen zwar niedrigere Oxydationszahlen* , jedoch ist die Reaktionsfähigkeit dieser Produkte äußerst gering, für katalytische Zwecke sind sie unbrauchbar. Es hat sich dann vermutlich eine den stabilen Ti-O-Phasen im Bereich zwischen TiO_2 und Ti_2O_3

---

* so ist z.B. die bei 910 °C/H_2 erziehlte OZ 3,77.

analoge Phase auf der Oberfläche gebildet.
Die Bildung von Ti^{3+} auf der Oberfläche konnte auch spektroskopisch nachgewiesen werden; die auf naßchemischem Wege gefundenen Analysenwerte wurden dabei bestätigt.
Die Methode der wasserfreien Dotierung führte primär zu unvernetzten, isoliert auf der Oberfläche gebundenen Titankomplexen. Durch Hydrolyse und/oder sehr hohes Erhitzen gelang in fast allen Fällen die Umwandlung in das bei der wäßrigen Dotierung erhaltene Produkt. Die thermische Behandlung der nicht umgewandelten Proben führt zu blaß-violetten Produkten, die bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen einen erheblich geringeren Ti^{3+}-Gehalt als die "Blauen Proben" haben. Trotzdem sind diese Produkte gegenüber Luft/O_2 sehr reaktionsfähig und zeigen auch gegenüber Äthylen spontane Reaktion. Auch hier lassen die spektroskopischen Befunde auf gebildetes Oberflächen-Ti^{3+} schließen, jedoch führt die gegenüber den "Blauen Proben" unterschiedliche sterische Umgebung des Oberflächen-Ti^{3+} zu einer veränderten Absorption. Beim dritten Dotierungstyp wird Titan(III)-Chlorid unter kontrollierten Bedingungen auf die Oberfläche aufgebracht. Die primär gebildete rosa-violette Oberflächenverbindung zeigt gegenüber O_2 nur sehr träges Reaktionsvermögen, erleidet beim Aufheizen der Probe unter Argon bei 130 °C jedoch eine Umwandlung in ein schwarzes Produkt, das mit Luft/O_2 spontan reagiert, sich mit C_2H_4 allerdings nicht umsetzt. Unter Argon nimmt mit steigender Temperatur der Ti(III)-Gehalt ab und die Probe geht bei ca. 5 % Ti^{3+} in ein blaues Produkt über, das mit O_2 nur sehr langsam und mit C_2H_4 nicht meßbar reagiert. Dieses Verhalten wird mit der Disproportionierung des 4-fach koor inierten Ti^{3+} zu Ti(IV) und Ti(II) erklärt.

Durch Wasserabspaltung von der Oberfläche wird letzteres zu Ti(IV) oxydiert, so daß letzten Endes bei ausreichender Temperatur und Erhitzungsdauer alles ursprünglich verhandene Ti^{3+} in Ti^{4+} umgewandelt worden ist. Damit ist aber das Ausgangsprodukt für die "Blauen Proben" hergestellt: Durch Reduktion mit H_2/550 °C läßt sich auch auf diesem Wege das "Blaue Produkt" herstellen.
Es zeigt sich somit, daß für das System Titan auf Silicagel unterkoordinierte Oberflächenverbindungen als aktive Spezies für Oxydation und Polymerisation anzusehen sind, doch ist eine direkte Abhängigkeit von OZ und Reaktionsfähigkeit nicht gegeben, vielmehr zeigt sich, daß der Vernetzungsgrad des oberflächengebunden Ti die Reaktionsfähigkeit der Oberflächenverbindung wesentlich bestimmt: je geringer die Vernetzung desto aktiver ist das Produkt.

E. Experimenteller Teil

1. Präperative Methoden

1.1. Dotierungen

1.1.1. Dotierung mit $TiCl_4$ in konzentrierter HCl

In einem 25o ml Rundkolben werden zu 11o ml konzentrierter Salzsäure 4,5 ml $TiCl_4$ (Schuchardt) gegeben. Es bildet sich eine gelbe Lösung.
Davon gießt man 5o ml unter Argon zu 4o g Silicagel (Merck 7733), das nach dem Standartverfahren(s.E.1.2.) gereinigt und unter Ar in einem 25o ml Schlenkkolben vorgelegt worden ist. Dabei tritt Erwärmung auf und die Masse färbt sich gelb.
Nun wird an Luft abgesaugt und 24 h bei 1o Torr/7o-8o °C getrocknet. Man erhält ein reinweißes Produkt.

1.1.2. Dotierung mit $TiCl_3/H_2O_2$

1oo ml 15 %ige $TiCl_3$-Lösung (Merck) werden mit 1oo ml H_2O verdünnt und tropfenweise mit 3o %igem H_2O_2 versetzt, bis gerade die orange Farbe des Peroxokomplexes erscheint. Diese Lösung wird unter Argon zu 1oo g ausgeheiztem und gereinigtem Silicagel gegossen, wobei starkes Schäumen und Erwärmung auftritt. Die überschüssige Lösung wird abgesaugt und das orange Produkt bei 1o Torr/11o °C/3 h getrocknet. Das getrocknete Produkt ist reinweiß.

1.1.3. Dotierung mit $TiCl_4$/Cyclohexan

Zu 1oo Ml getrocknetem und destilliertem Cyclohexan werden unter N_2 1,9 ml(= 3,3 g) $TiCl_4$ gegeben. Es entsteht eine klare, schwach gelbliche Lösung. Das im Reaktor wie oben vorbereitete Silicagel (s. Abb. 57) wird mit dieser Lösung übergossen. Nach 15 min saugt man die überschüssige Lösung ab und trocknet im N_2-Strom bei 7o °C.

1.1.4. Dotierung mit $TiCl_4$/n-Pentan

15o ml getrocknetes n-Pentan werden unter Argon mit 6,5 ml $TiCl_4$ gemischt und zu 97 g eines wie oben vorbereiteten Silicagels gegeben. Unter heftigem Brodeln, Erwärmung und starker HCl-Entwicklung wurde die Lösung völlig aufgesogen, so daß nur eine erdfeuchte Masse zurückblieb. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Argon-Strom unter Rühren und vorsichtigem Erwärmen bis 72°C bis zur Streufähigkeit abgedampft. Die HCl-Entwicklung hielt nach dem Trocknen noch an.
Wurde ein so dotiertes Produkt ausgebreitet und eine halbe Stunde der Luft ausgesetzt, (Hydrolyse), so ergab die Reduktion mit H_2 das " Blaue Produkt" . Bei strikter Handhabung unter Ar wurde bei dem üblichen Reduktionsbedingungen nur ein schwach rosa Produkt erhalten.

1.1.5. Dotierung mit $TiCl_3/H_2O$ unter Argon

35 g wie oben vorbereitetes Silicagel werden unter Argon mit einer Mischung aus 5o ml Argon-Wasser* und 15 ml einer 1,178 molaren $TiCl_3$-Lösung versetzt.

---

x ausgekochtes und anschließend unter Ar destilliertes Wasser.

Unter gründlichem Rühren und Durchleiten von Argon wird so lange vorsichtig erwärmt, bis Streufähigkeit erreicht ist. Das dotierte Silicagel hat eine rosa-violette Farbe.

1.1.6. Dotierung mit $Ti(OC_2H_5)_4$

9,6 g unter Argon destillierter Titansäureäthylester werden unter Ar in 1oo ml getrocknetem n-Pentan oder Äthanol gelöst und ebenfalls unter Ar zu 74 g gereinigtem und ausgeheiztem Silicagel 7733 gegossen. Nach 6-tägigem Stehen wird durch vorsichtiges Erwärmen überschüssiges Lösungsmittel abgedampft, bis Streufähigkeit erreicht ist (T_{max} bei n-Pentan 3o°C, bei Äthanol 83°C). Das erhaltene Produkt ist ganz schwach gelblich.

1.1.7. Dotierung mit $Ti(OiPr)_4$

Es wurde analog zu 1.1.6. verfahren (Lösungsmittel: n-Pentan oder Benzol). Das bis zur Streufähigkeit getrocknete Produkt ist reinweiß.

1.2. Reinigung des Silicagels

Das ausschließlich verwendete Trägermaterial war Silicagel "Merck 7733" mit einer Korngröße zwischen o,2 und o,5 mm. Die (qualitative) funkenspektroskopische Analyse ergab als Verunreinigungen die Metalle Fe, Ti, Mg, Na. Die quantitative naßchemische Analyse ergab folgende Werte :

Tabelle 17 Verunreinigungen in Silicagel vor und nach der Reinigung.

Art d. Verunr.	Gew.-% Verunreinigung	
	ungereinigt	gereinigt
Fe	o,o12	o,oo38
Ti	o,o12	o,o15
Mg	o,o22	o,o15
Na	o,o9	o,o44

Zur Reinigung wurde das Silicagel dreimal mit siedendem Wasser digeriert, abgesaugt und im Trockenschrank bei 11o °C getrocknet. Dann wurde im Ar-Strom bei 2oo °C 5 h das physisorbierte Wasser entfernt*. Das so gereinigte und getrocknete Silicagel wurde unter Ar aufbewahrt.

1.3. Reinigung der Gase

Ar, N_2, H_2 und CO wurden mit Oberflächen Cr(II)-Kontakt[24] von Sauerstoff und H_2O-Spuren gereinigt, wobei jeweils eine mit $Mg(ClO_4)_2$ oder 4 Å-Molekularsieb gefüllte Trockensäule vorgeschaltet wurde.
Da Äthylen auf dem Oberflächen Cr(II)-Kontakt polymerisiert, wurde zur Entfernung von O_2-Spuren aus diesem Gas (nach Trocknung mit $Mg(ClO_4)_2$) Mn(II)-Reinigungsmasse eingesetzt[25].

1.4. Umsetzung der Ti-dotierten Gele mit Gasen

Die Reaktionen wurden in einem Quarz-Wirbelschichtreaktor (Abb. 57) durchgeführt. Der von unten durch die

---

* H_2O-Abspaltung aus Silanol-Gruppen tritt unter diesen Bedingungen noch nicht ein[23].

Fritte geleitete Gasstrom sorgte für eine homogene Durchmischung des Materials (Füllhöhe ca.1/3 der Höhe des Reaktionsrohres). Zum Auffangen von aufgewirbeltem Silicagel wurde ein weites kurzes Rohr mit eingeschmolzener D-2-Fritte aufgesetzt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgte mit einem Ni//Cr/Ni-Thermoelement. Beheizt wurde der Reaktor mit einem Klappofen mit offenliegenden Heizwendeln aus Kanthal**-Heizdraht. Die Temperaturregelung erfolgte über ein im Ofen eingebautes Pt//Pt/Rh-Thermoelement auf ± 5 °C. Der Ofen wurde bei 1oo Volt Spannung betrieben. Die Stromaufnahme betrug dann 12 A. Die Aufheizzeit betrug unter diesen Bedingungen für 55o °C 45 min, für 91o ° 9o min.

1.5. Polymerisation

1.5.1. Polymerisation im Autoklaven

In einen 1oo ml V4A-Autoklaven wurden nach Verdrängen der Luft durch Argon 5o ml unter Argon destilliertes Cyclohexan, die den Katalysator enthaltende Ampulle aus dünnwandigem Glas sowie der Magnetrührstab gegeben. Dann wurde die am Autoklavendeckel angeschraubte Äthylenzuleitung geöffnet und unter strömendem Äthylen und gleichzeitiger Entfernung der Ar-Leitung der Deckel aufgesetzt und verschraubt. Nach Aufpressen von 5o atü Äthylen - die Ampulle zerbarst unter dem Druck - wurde auf 12o °C aufgeheizt und unter Rühren 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Bei der eingesetzten mit $TiCl_4$/HCl dotierten "Blauen Probe" war die Ausbeute an Polyäthylen sehr gering. (bei ca.3 g Katolysator < 1 g)

** Heizdraht der Firma Kanthal, Schweden

Die reoxydierte "Blaue Probe" (beigefarben) ergab keinen Anhalt für Polymerisation.

1.5.2. Polymerisation bei Normaldruck

Die Polymerisation bei Normaldruck wurde im Schlenkrohr durchgeführt. Auf Grund der Federspannung des Äthylenüberdruckventils stellte sich ein Druck von 1ooo Torr ein. Die Probe wurde unter Ar in das betreffende Schlenkrohr eingewogen, und dieses wurde nach Evakuierung gewogen. Dann wurde Äthylen eingelassen, die Zuleitung geschlossen und nach der vorgesehenen Zeit erneut unter Vakuum gewogen. Dieser Cyclus wurde entsprechend oft wiederholt.

1.6. Reaktionen unter dem Einfluß von Licht

1.6.1. Wäßrig dotierte Proben

$TiCl_4$/HCl- und $TiCl_3/H_2O_2$-dotierte (weiße) Proben gehen in Glasgefäßen unter Vakuum oder Argon bei Einwirkung von Tageslicht bei 2o°C in ein beigefarbenes Produkt, reoxydierte, bereits beigefarbene Proben in ein blaues Produkt über. Auch anpolymerisierte und anschließend reoxydierte Substanzen werden unter Lichteinwirkung im Vakuum bei 2o°C in ein blaues Produkt übergeführt. Die Bildungsgeschwindigkeit der gefärbten Produkte hängt von der Lichtintensität ab und dauert bei diffusem Tageslicht ca. 4 Wochen.

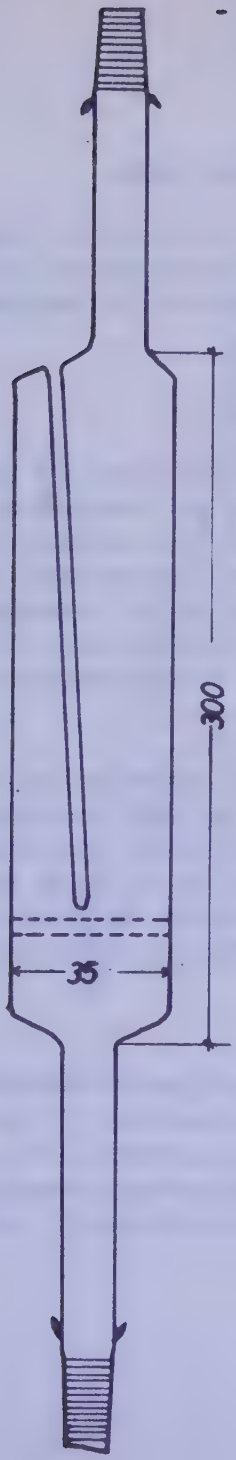


Abb. 57 Quarz-Wirbelbett-reaktor.

1.6.2. Wasserfrei dotierte Proben

$Ti(OC_2H_5)_4$/n-Pentan-dotierte Proben gehen in Glasgefäßen unter Argon bei mehrwöchiger Einwirkung von diffusem Tageslicht bei 2o°C in blaß grau-violett gefärbte Produkte über.

2. Analytische Verfahren

Zur Normierung des Bezugsgewichts wurden die Proben, soweit nicht anders vermerkt, bei 55o-65o°C 1o min. unter durchströmendem Gas (76o Torr) ausgeheizt. Die ermittelten Prozentgehalte bezogen sich somit auf das Gewicht des Silicagels bei dieser Temperatur, welches dann weitgehend dehydroxyliert ist. Die für Analysen (Ti-Gesamt und Ti^{3+}) vorgesehene Probenmenge wurde in Ampullen eingeschmolzen. (Umfüllapparatur Abb.58).
Bei der Titration der mit $TiCl_3$/Ar dotierten, rosa violetten Proben, (s.B. 2.4), die noch physisorbiertes Wasser und Salzsäure enthielten, wurde durch Vergleichswägung der Gesamtprobe nach Dotierung der Gehalt an Wasser + HCl ermittelt und damit das Gewicht der Einzelproben auf die Normbedingungen (ausgeheiztes Silicagel) reduziert.

2.1. Ti_{ges}-Analyse

Die Titangesamtbestimmung wurde gravimetrisch vorgenommen. Dazu wurde der Ampulleninhalt (1 bis 4 g) mit der ca. 7fachen Menge Soda im Pt-Tiegel bei 12oo°C geschmolzen. Wegen des großen Silikatüberschusses wurde die Sodaschmelze wiederholt. Diese

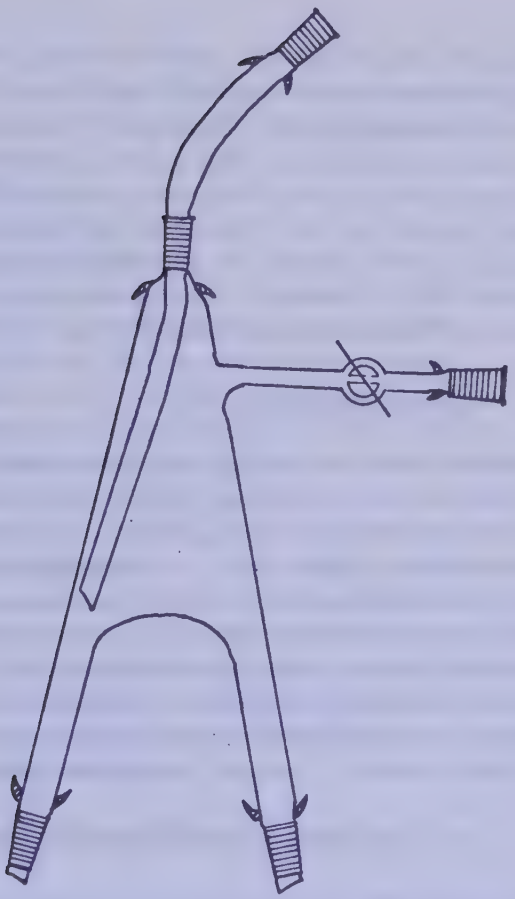


Abb.58 Umfüllapparatur

wurde sodann in heißem Wasser gelöst und die ausgefallene Titansäure abfiltriert. Das nach Veraschung des Filters erhaltene, bräunliche TiO_2 wurde in einer $K_2S_2O_7$-Schmelze aufgeschlossen, die abgekühlte Schmelze in kalter, 5%iger H_2SO_4 gelöst und die Titansäure mit halbkonzentriertem Ammoniak unter Zusatz von Ammonchlorid und Methylorange (pH 4) gefällt. Schließlich wurde filtriert, verascht, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und das TiO_2 ausgewogen.

2.2. Titration von Ti^{3+}

Die Titration der reduzierten Proben wurde mit Fe^{3+}-Lösung und Cer(IV)-Lösung gegen o,o25 m Ferroinlösung als Redox-Indikator durchgeführt. Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem mit Argon gespülten 25o ml-Schlenkkolben mit NS 29/32 wurde unter Durchleiten von Argon die Ampulle mit der zu titrierenden Probe geöffnet und 2o ml einer ebenfalls unter Argon stehenden Lösung von $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ hinzupipettiert. Dann wurde mit 25 ml Argon-Wasser verdünnt und mit 2 Tropfen Ferroin-Lösung versetzt. Je nach Gehalt der Probe wurde das nach

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$$

entstandene Fe(II) mit einer o,1 n oder o,o1 n Cer(IV)-Sulfatlösung titriert

$$(\ Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}\ ).$$

Es erfolgte ein scharfer Farbumschlag des Indikators von rot nach blaugrün. (Der am Silicagel absorbierte Indikator

schlug dabei erst bei etwas höh erem Zusatz von Cer(IV)-Lösung um als der gelöste; es wurde stets bis zum Umschlag des am Silicagel absorbierten Ferroins titriert.)

3.Meßverfahren

3.1. Reflex-Spektren

Die Reflex-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2 Spektralphotometer mit Reflex-Zusatz aufgenommen. Als Standard diente ein bei 5oo°C ausgeheiztes Silicagel "Merck 7733" . Es wurden Quarzküvetten mit rundgeschmolzenem Boden verwendet, die mit einem Schlenkaufsatz versehen waren (Abb. 59).

3.2. ESR-Messungen

Die ESR-Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma AEG mit Magnet 2o X durchgeführt. Die Meßbedingungen sind bei den einzelnen Abb. vermerkt. Als Probengefäß dienten Suprasilröhrchen mit NS 7,5 , die mit Schlenkaufsatz ausgerüstet waren.

3.3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen wurden am Rasterelektronenmikroskop CAMBRIDGE Scan 600 der Technischen Universität Berlin und am Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz/Österreich durchgeführt. Es wurde die Sekundärelektronenemission bei Spannungen von 7,5 , 15 und 25 kV aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug 5o sec.

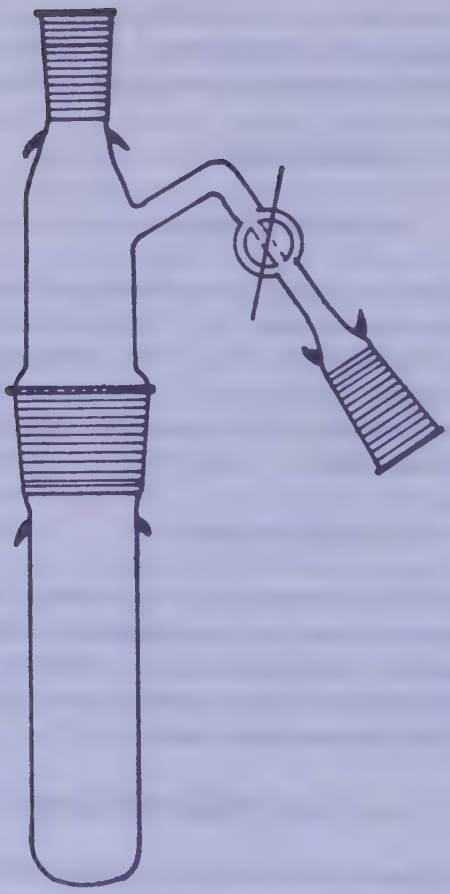


Abb. 59 Quarzküvette mit Schlenkaufsatz zur Aufnahme der Reflexspektren unter Schutzgas.

F. Literaturverzeichnis

1) A. Clark, I.P.Hogan, Ind. Eng. Chem. 48, 1152 (1956) US. Pat. 2825721 (1958), 2860126 (1958); Brit. Pat. 790196 (1958), 80464 (1958), A.V. Topchiev, B.A. Krentsch, A.I. Perelman, K.G. Miesserov, J. Pol. Sci. 34, 129 (1959).

2) H.-L. Krauss u. H. Stach, Inorg. Nucl. Chem. Let. 4,(1968), 393.

3) H.-L. Krauss u. H.Stach, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 366,(1969), 280.

4) H.-L. Krauss u. B. Rebenstorf, unveröffentl. Ergebnisse

5) HrL. Krauss u. B.Rebenstorf, unveröffentl. Ergebnisse

6) H.-L. Krauss, B. Rebenstorf u. U. Westphal, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

7) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

8) N. H. Larsen, Dissertation, Techn. Hochschule München 1970.

9) D. Naumann, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1974.

10) J.T. Randall, H.P. Rooksby u. B.S. Cooper, Nature 125, (1930) 458.

11) J.E.D. Davies u. D.A. Long, J. Chem. Soc. (London) A 1968, 2560.

12) R.J.H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1968, S. 38.

13) V.A. Shvets u. V.B. Kazanskii, Kin.Cat. 12,4, (1971), 834.

14) V.A. Shvets u. V.B. Kazanskii, loc. cit.

15) A.A. Davydov, M.P. Komarova, V.F. Anufrienko u. N.G. Maksimov, Kin.Cat.14, 6, (1972) 1342.

16) J. Muhlebach, K. Müller u. G . Schwartzenbach, Inorg. Chem. 9, 2381 (1971),D,Schwartzenbach, Inorg. Chem.9, 2391 (1970).

17) R.J.H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1968, S. 270.

18) D.C. Bradley u. C.E. Holloway, J. Chem. Soc. (London) A 1968, 3116; W.R. Russo u. W. H. Nelson, J. Am Chem. Soc. 92, 1521 (1970); L.H. Thomas u. G.H. Davies, J. Chem. Soc.(London) A 1969, 1271.
19) J.H. van Vleck, Phys. Rev. 57, 426 (1940).
20) D. Bijl, Proc. Phys. Soc. A 63, 405 (1950).
21) B. Bleaney, Proc. Phys. Soc. A 63, 407 (1950).
22) P.F. Cornaz, J.H.C. van Hooff, P.J. Pluijm u. G.C.A. Shuit, Disc. Farad. Soc. 41, 290 (1966).
23) D. Naumann, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1974.
24) H.-L. Krauss u. H. Stach, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 366 (1969), 34.
25) B. Horváth, R. Möseler, E. Horváth u. H.-L. Krauss, Zeitschr. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Lebenslauf

Am 2. November 1938 wurde ich in Stuttgart geboren.
Von 1939 bis 1944 wuchs ich in Stahnsdorf/Berlin auf; 1944 folgte die Evakuierung nach Hirschberg/Schlesien und 1945 die Flucht nach Westdeutschland.
Von 1945 bis 1949 besuchte ich in Gilsa/Hessen die Volksschule und von 1949 bis 1958 die Oberschule (Realgymnasium) in Treysa/Hessen und Steinatal/Hessen.
Nach dem Abitur imFrühjahr 1958 arbeitete ich 1/2 Jahr bei der Degussa in der organischen Forschung und begann an der Johann-Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt zum WS 1958/59 zunächst als Lehramtskandidat, ab SS 1959 mit dem Ziel des Diplomchemikers das Chemiestudium. Vom WS1959/60 bis zum SS 1961 setzte ich das Studium an der Freien Universitaet Berlin fort. 1961 begann ich eine Betonbauerlehre, die ich imHerbst 1963 mit der Gesellenprüfung abschloß. Danach studierte ich an der Technischen Universität Berlin ein Semester Bauingenieurwesen, danach weiter Chemie. Im Frühjahr 1965 legte ich an der Freien Universität Berlin die Diplom-Vorprüfung ab und im Herbst 1968 den mündlichen Teil des Diplom-Hauptexamens. Meine Diplomarbeit, die ich im April 1970 einreichte, fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Manecke und Herrn Professor Dr. D. Rewicki im Institut fur Organische Chemie der Freien Universität Berlin über das Thema "NMR-spektroskopische Untersuchungen zur sterischen Hinderung o-substituierter Styrole" an. Von Herbst 1969 bis Herbst 1970 arbeitete ich über Helix-Coil-Umwandlungen an Collagen und Collagenmodellsubstanzen im MPI für Eiweiß- und Lederforschung in München. Von Oktober 1970 bis März 1975 fertigte ich die vorliegende Dissertation ir Institut fur Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Krauss an. Während dieser Zeit war ich im selben Institut als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.

Gesamtherstellung:
REPROTECHNIK Haake GmbH & Co KG
kopieren - pausen - drucken
1 Berlin 12, Hardenbergplatz 11